

- [1] a) T. F. Burling, W. I. Weis, K. M. Flaherty, A. T. Brünger, *Science* **1996**, *271*, 72–77; b) M. Egli, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 2020–2036; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1894–1909; c) F. Guarneri, M. Mezei, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 8493–8494.
- [2] a) P. Klüfers, J. Schuhmacher, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1925–1927; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1863–1865; b) I. Nicolis, A. W. Coleman, P. Charpin, C. de Rango, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1996**, *52*, 122; c) zur Kristallstruktur von  $\beta$ -Cyclodextrin solvatisiert durch acht Pyridin- und drei Wassermoleküle vgl. C. de Rango, P. Charpin, J. Navaza, N. Keller, I. Nicolis, F. Villain, A. W. Coleman, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 5475–5476.
- [3] a) A. W. Coleman, S. G. Bott, S. D. Morley, M. C. Means, K. D. Robinson, H. Zhang, J. L. Atwood, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1412–1413; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 1361–1363; b) J. L. Atwood, A. W. Coleman, H. Zhang, S. J. Bott, *J. Inclusion Phenom.* **1989**, *7*, 203–207; c) C. P. Jonson, J. L. Atwood, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 2602–2607; d) J. W. Steed, C. P. Jonson, C. L. Barnes, R. K. Juneja, J. L. Atwood, S. Reilly, R. L. Hollis, H. P. Smith, D. L. Clark, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 11426–11433.
- [4] Resorcarenen lassen sich leicht in Multigramm-Mengen durch säurekatalysierte Kondensation von Resorcin mit den unterschiedlichsten Aldehyden herstellen. Von vier möglichen Stereoisomeren sind nur zwei leicht erhältlich, das *rccc*-Isomer, das in einer  $C_{4v}$ -symmetrischen crown-Konformation vorliegt und das *rcrc*-Isomer, das eine  $C_{2h}$ -symmetrische chair-Konformation annimmt. Die *rcrc*-Isomere mit einem molekularen Hohlraum wurden vielfach benutzt [5], um mit kooperativen Wasserstoffbrücken und CH- $\pi$ -Wechselwirkungen Polyole wie Zucker und Steroide zu komplexieren oder um anspruchsvollere Wirtsmoleküle wie Cavitanden, Carceranden oder Hemicarceranden zu konstruieren. Die *rctt*-Isomere wurden jedoch bisher kaum beachtet.
- [5] a) D. J. Cram, J. M. Cram, *Container Molecules and Their Guests* in Monographs in Supramolecular Chemistry (Hrsg.: J. F. Stoddart), The Royal Society of Chemistry, Cambridge, **1994**; b) P. Timmerman, W. Verboom, D. N. Reinoudt, *Tetrahedron* **1996**, *52*, 2663–2704; c) V. Böhmer, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 785–818; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 713–745.
- [6] Diese Mischung wurde  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch charakterisiert, die individuellen Verbindungen wurden jedoch nicht isoliert: F. Weinelt, H.-J. Schneider, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 5527–5535.
- [7] Schmp. > 300 °C;  $^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ , 25 °C, TMS):  $\delta$  = 8.65 (s, 4 H, OH), 8.39 (s, 4 H, OH), 8.34 (s, 4 H, OH), 6.55–6.18 (m, 20 H, CH), 6.08 (s, 2 H, CH), 5.90 (s, 2 H, CH), 5.41 (s, 4 H, CH); FD-MS  $m/z$  (%) 856.3 (100) [ $M^+$ ].
- [8] a) L. M. Tunstad, J. A. Tucker, E. Dalcanale, J. Weiser, J. A. Bryant, J. C. Sherman, R. C. Helgeson, C. B. Knobler, D. J. Cram, *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 1305–1312; b) T. Lippmann, H. Wilde, M. Pink, A. Schafer, M. Hesse, G. Mann, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1258–1260; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1195–1197; c) G. Mann, L. Hennig, F. Weinelt, K. Müller, R. Meusinger, G. Zahn, T. Lippmann, *Supramol. Chem.* **1994**, *3*, 101–113.
- [9] Anthracenderivate mit zwei divergenten Resorcinenresten wurden kürzlich verwendet, um Wasserstoffbrücken-gebundene Netzwerke im festen Zustand zu konstruieren: Y. Aoyama, K. Endo, T. Anzai, Y. Yamaguchi, T. Sawaki, K. Kobayashi, N. Kanehisa, H. Hashimoto, Y. Kai, H. Masuda, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 5562–5571.
- [10] Kristallographische Daten von **1**·18 DMSO und **1**·14 Pyr: Die ohne Lösungsmittel instabilen Kristalle wurden mit etwas Mutterlauge in Lindemann-Glaskapillaren abgeschmolzen. Messungen bei 21 °C auf einem Siemens-Dreikreisdiffraktometer mit CCD, Siemens-Röntgengenerator mit rotierender Anode (50 kV, 120 mA),  $\text{Mo}_{\text{K}\alpha}$ -Strahlung ( $\lambda$  = 0.7107 Å, Graphitmonochromator). LP-Korrektur, empirische Absorptionskorrektur. Direkte Methoden (G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1990**, 467), Verfeinerung gegen  $F^2$  (G. M. Sheldrick, SHELLXL-93, Program for the Refinement of Crystal Structures. Universität Göttingen, Germany, **1993**). – **1**·18 DMSO: Kristallgröße 0.5 × 0.5 × 0.3 mm<sup>3</sup>, triklin, Raumgruppe  $P\bar{1}$ ,  $a$  = 14.168(1),  $b$  = 15.596(1),  $c$  = 15.970(1) Å,  $\alpha$  = 78.97(1),  $\beta$  = 64.69(1),  $\gamma$  = 67.68(1) $^\circ$ ,  $V$  = 2949.0(3) Å<sup>3</sup>,  $\rho_{\text{ber.}}$  = 1.274(1) g cm<sup>-3</sup>,  $2\theta_{\text{max.}}$  = 51.1°,  $\mu$  = 4.001 cm<sup>-1</sup>,  $Z$  = 1, 798 Parameter,  $R$  = 0.0748 (für 6236 Reflexe  $I > 2\sigma(I)$ ),  $wR(F^2)$  = 0.2475 (für alle 8830 unabhängigen Reflexe),  $S$  = 1.077,  $\sigma_{\text{c-c}} = 0.003$  Å. – **1**·14 Pyr: Kristallgröße 0.5 × 0.5 × 0.3 mm<sup>3</sup>, monoklin, Raumgruppe  $C2/c$ ,  $a$  = 32.534(1),  $b$  = 16.504(1),  $c$  = 24.510(1) Å,  $\beta$  = 124.07(1) $^\circ$ ,  $V$  = 10901.8(3) Å<sup>3</sup>,  $Z$  = 4, 686 Parameter,  $\rho_{\text{ber.}}$  = 1.197(1) g cm<sup>-3</sup>,  $2\theta_{\text{max.}}$  = 44.0°,  $\mu$  = 0.80 cm<sup>-1</sup>,  $R$  = 0.0533 (für 4870 Reflexe  $I > 2\sigma(I)$ ),  $wR(F^2)$  = 0.1675 (für alle 6649 unabhängigen Reflexe),  $S$  = 1.03,  $\sigma_{\text{c-c}} = 0.003$  Å. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no. CCDC-100224“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: The Director CCDC, 2 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Telefax: Int. +1223/36033; E-mail: deposit@chemcrys.cam.ac.uk).
- [11] Lediglich die Kristallstruktur eines vollständig acetylierten *rctt*-Resorcarenen wurde beschrieben: K. J. Palmer, P. Y. Wong, L. Jurd, K. Stevens, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1976**, *32*, 847.

## PS-Liganden als Bausteine chiraler Dimetallatetrahedrane mit gemeinsamer Ecke\*\*

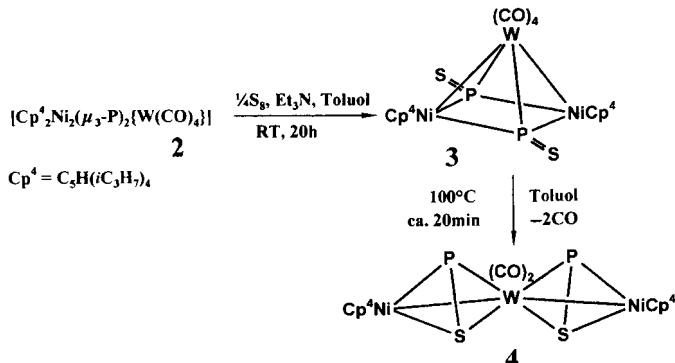
Otto J. Scherer,\* Clemens Vondung und Gotthelf Wolmershäuser

Professor Hans Bürger zum 60. Geburtstag gewidmet

Der Herstellung des ersten Komplexes mit PO-Liganden<sup>[1]</sup> folgten rasch weitere.<sup>[2]</sup> Verbindungen mit einem PS-Liganden wurden vereinzelt früher<sup>[3a, b]</sup> sowie kürzlich beschrieben;<sup>[3c, d]</sup> kristallstrukturanalytisch charakterisiert ist bislang nur **1**.<sup>[3d]</sup>



Aus **2**<sup>[11]</sup> (Schema 1) erhält man durch Oxidation mit  $\text{S}_8$  bei Raumtemperatur in guter Ausbeute den Dreikernkomplex **3** mit

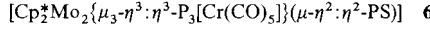
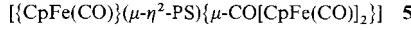


Schema 1.

zwei  $\mu_3\text{-P=S-Liganden}$ . Erwärmt man **3** ca. 20 min auf 100 °C, dann entsteht ( $^{31}\text{P-NMR}$ -, IR-Kontrolle) unter CO-Eliminierung der ungewöhnliche Cluster **4**, dessen zwei Tetraeder jeweils vier Grundgerüstatome (zwei Übergangs-, zwei Hauptgruppenelemente) aufweisen, die über eine gemeinsame Wolfram-Ecke miteinander verknüpft sind. Der Komplex **3**<sup>[4]</sup> bildet rotbraune, **4**<sup>[4]</sup> rote Kristalle, die in Hexan mäßig bis gut und in Toluol gut bis sehr gut löslich sind.

Wichtigstes Strukturelement beim tetragonal-pyramidalen Komplex **3** sind dessen  $\mu_3\text{-PS-Liganden}$  mit einem P-S-Abstand von 1.952(2) Å (Abb. 1), der nahezu mit dem der Dreiecksdodekaeder-Verbindung  $[\text{Cp}_4\text{Fe}_4(\text{P}_2\text{S}_2)_2]$ <sup>[6]</sup> übereinstimmt und bei 1.2008 Å beträgt.<sup>[3d]</sup> Für das PS-Radikal, das durch Entladung eines  $\text{PSCl}_3/\text{Helium}$ -Gemisches<sup>[7a]</sup> hergestellt wurde, stellte man durch Laserspektroskopie einen Wert von 1.8977 Å fest; der theoretisch<sup>[7b]</sup> berechnete ist geringfügig größer.

Für das bei der Photolyse von **1** gebildete **5** wird eine „einfache“ PS-side-on-Koordination vorgeschlagen.<sup>[3d]</sup> Das



[\*] Prof. Dr. O. J. Scherer, Dipl.-Chem. C. Vondung, Dr. G. Wolmershäuser<sup>[+]</sup>  
Fachbereich Chemie der Universität  
Erwin-Schrödinger-Straße  
D-67663 Kaiserslautern  
Telefax: Int. +631/205-2187  
[+] Kristallstrukturanalysen

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und vom Graduiertenkolleg „Phosphorchemie als Bindeglied verschiedener chemischer Disziplinen“ unterstützt.

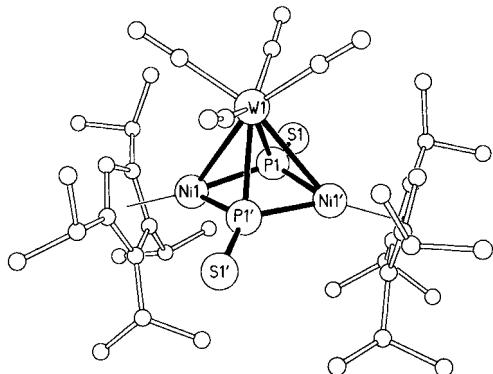


Abb. 1. Struktur von **3** im Kristall [5]. Ausgewählte Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] und -winkel [ $^\circ$ ]: Ni1-W1 2.8578(7), W1-P1 2.5219(13), Ni1-P1 2.1635(14), Ni1-P1' 2.173(2), P1-S1 1.952(2), Ni1  $\cdots$  Ni1' 3.37, P1  $\cdots$  P1' 2.70; Ni1-P1-Ni1' 102.04(6), P1-Ni1-P1' 77.16(6), Diederwinkel (Ni1-P1-P1')/(Ni1'-P1-P1) 192.1.

„Fünfring-Mitteldeck“ von **6<sup>[8]</sup>** besteht aus einem  $\text{P}_3$ - und einem PS-Liganden ( $d(\text{P-S}) = 2.023(5)$   $\text{\AA}$ ).<sup>[8]</sup> Die P-S-Abstände im Tetrahedrangerüst von **4** sind gegenüber denen von **3** erwartungsgemäß aufgeweitet (2.092(2)  $\text{\AA}$ , Abb. 2). Im tetragonal-pyramidalen  $\text{Ni}_2\text{P}_2\text{W}$ -Gerüst von **3** sind die Ni-W- (2.86 und 2.69  $\text{\AA}$ ) und P-W-Abstände (2.52 und 2.45  $\text{\AA}$ ) deutlich größer als die in den Tetraedern von **4**; die Ni-P-Bindungslängen unterscheiden sich nur geringfügig (**3**: 2.17, **4**: 2.20  $\text{\AA}$ ).

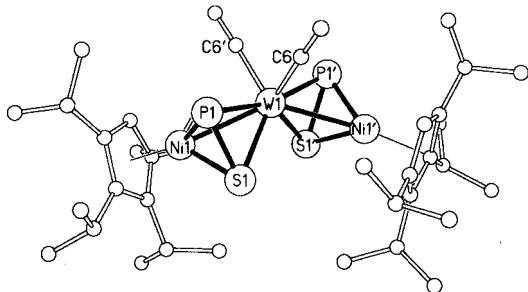


Abb. 2. Struktur von **4** im Kristall [5]. Ausgewählte Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] und -winkel [ $^\circ$ ]: Ni1-W1 2.6911(4), W1-P1 2.4506(11), W1-S1 2.4526(10), Ni1-S1 2.1837(12), Ni1-P1 2.2040(12), P1-S1 2.092(2); Ni1-W1-Ni1' 137.87(2), P1-W1-P1' 166.56(6), S1-W1-S1' 94.58(5), C6-W1-C6' 87.5(3).

Mit 54 Valenzelektronen (VE) entspricht der  $\mu_3\text{-P=S}$ -Komplex **3** einem *nido*-Oktaeder. Der Cluster **4** weist 62 VE auf, was nach den Wade-Mingos-Regeln<sup>[9]</sup> für zwei Tetraeder mit gemeinsamer Ecke zu fordern ist; dieser Strukturtyp ist unseres Wissens sehr selten. Beispiele mit zwei sandwichartig angeordneten Dreiringen ( $\text{M}'\text{L}_n$ )<sub>3</sub> mit gemeinsamer Ecke M treten bei der Substanzklasse  $[\text{M}\{\text{(M}'\text{L}_n\}_3\}_2]^{n+}$  auf;<sup>[10]</sup> beim  $[\text{H}_2\text{Os}_5(\text{CO})_{14}(\mu_3\text{-S})_2]^{11+}$  weisen die beiden Os-Dreiecke des Os<sub>3</sub>-Bow-Tie-Teilgerüsts einen Diederwinkel von 56.3° auf. Bei den beiden Tetrahedrangerüsten weichen die Dreiecksebenen mit einem  $(\text{Ni1-P1-S1})_{\text{zentr.}}\text{W}(1)(\text{Ni1'-P1'-S1'})_{\text{zentr.}}$ -Winkel von 138.5° deutlich von der Parallelität ab (Abb. 2). Der Cluster **4**, der im Kristall<sup>[5]</sup> als Racemat vorliegt, ist unseres Wissens die erste Verbindung, bei der zwei chirale Tetrahedrane<sup>[12]</sup> aus jeweils zwei Hauptgruppen- und Nebengruppenelement-Fragmenten zusätzlich über eine gemeinsame Ecke miteinander verknüpft sind. Weder  $^1\text{H}$ - noch  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopisch konnten bei **4** Signale festgestellt werden, die einen Hinweis auf ein weiteres Isomer lieferten.

## Experimentelles

**3:** 45 mg (0.047 mmol) **2** sowie 3 mg (0.0117 mmol)  $\text{S}_8$  und 0.8 mL Triethylamin wurden in 10 mL Toluol 20 h bei Raumtemperatur gerührt, wobei die Farbe von Grün nach Rotbraun umschlug. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Ölumpenvakuum wurde der Rückstand mit wenig Petrolether auf eine mit Kieselgel (Aktivitätsstufe II) gepackte Säule (30  $\times$  1.5 cm) aufgetragen. Mit Petrolether: Toluol (5:1) wurde eine rotbraune Fraktion eluiert, aus der **3** als schwarzbraunes Pulver erhalten wurde (38 mg, 77%). Umkristallisation aus Hexan bei  $-18$  bis  $+6$  °C lieferte rotbraune Kristalle.

**4:** 25 mg (0.024 mmol) **3**, gelöst in 15 mL Toluol, wurden ca. 20 min auf 100 °C erwärmt, wobei ein Farbumschlag von Rotbraun nach Dunkelgrün stattfand (IR-Kontrolle); Aufarbeitung wie bei **3**. Mit Petrolether: Toluol (10:1) wurde eine dunkel- bis schwärzgrüne Fraktion eluiert (Säule 15  $\times$  0.6 cm), aus der **4** als schwärzgrüner Feststoff isoliert wurde (11 mg, 46%). Umkristallisation aus Hexan bei RT lieferte dunkelrote Kristalle.

Eingegangen am 5. Dezember 1996 [Z 9855]

**Stichworte:** Chiralität · Cluster · P-Liganden · S-Liganden · Wolfram

- [1] O. J. Scherer, J. Braun, P. Walther, G. Heckmann, G. Wolmershäuser, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 861–863; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 852–854. Inzwischen stellen wir fest, daß **2** sehr einfach auch mit Sauerstoff (siehe Lit. [2c]) zum PO-Komplex oxidiert werden kann. Arbeitsvorschrift: Durch eine Lösung von 45 mg (0.047 mmol) **2** in 30 mL Hexan leitete man durch ein Rohr (3 mm Durchmesser) wenigstens 1 min  $\text{O}_2$  (0.2 bar, Reinheit 99.8%). Die Farbe schlug von Grün nach Rotbraun um. Das Lösungsmittel wurde im Ölumpenvakuum entfernt und der Rückstand saulenchromatographisch gereinigt (Kieselgel, Aktivitätsstufe II, Säule 30  $\times$  1.5 cm, Petrolether: Ether 7:1). Aus einer dunkelroten Fraktion wurden 11 mg (23.4%)  $[\text{Cp}_2^*\text{Ni}_2(\text{i}_3\text{-PO})_2\text{W}(\text{CO})_4]$  isoliert;  $\tilde{\nu}(\text{CO}) = 1159$   $\text{cm}^{-1}$  (m, in Hexan) und nicht – wie in Lit. [1] – 1260  $\text{cm}^{-1}$ .
- [2] a) J. F. Corrigan, S. Doherty, N. J. Taylor, A. J. Cart, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 9799–9800; b) W. Wang, J. F. Corrigan, S. Doherty, G. D. Enright, N. J. Taylor, A. J. Cart, *Organometallics* **1996**, *15*, 2770–2776; c) J. Foerstner, F. Olbrich, H. Butenschön, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1323–1325; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1234–1237.
- [3] a) A. Vizi-Orosz, G. Pályi, L. Markó, *J. Organomet. Chem.* **1973**, *60*, C25–C26; b) V. Grosschlauch, D. Rehder, *Inorg. Chim. Acta* **1988**, *141*, 9–10; c) C. E. Laplaza, W. M. Davis, C. C. Cummins, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2181–2183; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2042–2044; d) I.-P. Lorenz, W. Pohl, K. Polborn, *Chem. Ber.* **1996**, *129*, 11–13.
- [4]  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $\text{C}_6\text{D}_5\text{H}$  als interner Standard):  $\delta(\text{CH}) = 4.50$  (s, 2 H), 4.76 (s, 2 H);  $^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta(\text{CHMe}_2) = 3.22$  (br. sept., 4 H), 3.08 (sept., 4 H),  $^3J(\text{H,H}) = 6.7$  Hz; 3, 2.81–2.65 (4 überlagerte sept., 8 H); 4;  $\delta(\text{CHMe}_2) = 1.51$  (br. d, 12 H), 1.39 (überlagerte d, 24 H),  $^3J(\text{H,H}) = 6.6$  Hz, 0.86 (d, 12 H),  $^3J(\text{H,H}) = 6.6$  Hz; 3, 1.36 (d, 6 H),  $^3J(\text{H,H}) = 7.1$  Hz, 1.29 (d, 6 H),  $^3J(\text{H,H}) = 7.2$  Hz, 1.28 (d, 6 H),  $^3J(\text{H,H}) = 7.3$  Hz, 1.23 (d, 6 H),  $^3J(\text{H,H}) = 7.2$  Hz, 1.14 (d, 6 H),  $^3J(\text{H,H}) = 6.8$  Hz, 1.06 (d, 6 H),  $^3J(\text{H,H}) = 6.6$  Hz, 1.04 (d, 6 H),  $^3J(\text{H,H}) = 6.4$  Hz, 1.00 (d, 6 H),  $^3J(\text{H,H}) = 6.3$  Hz;  $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ -NMR (81 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 85%  $\text{H}_3\text{PO}_4$  extern):  $\delta(\text{P}) = 381.9$  (s) 3, 150.1 (s,  $^1J(\text{W,P}) = 23.0$  Hz) 4, bei **3** ist  $^1J(\text{W,P})$  nicht feststellbar; IR(in Hexan):  $\tilde{\nu}(\text{CO}) = 2044$  (s), 1980 (s), 1966 (w), 1929 (m) 3, 1958 (s), 1898 (s) 4, IR(KBr-Preßling):  $\tilde{\nu}(\text{PS}) = 663$  (m) 3 (in  $\text{cm}^{-1}$ ).
- [5] Kristallstrukturdaten der Komplexe **3** [4]:  $\text{C}_{38}\text{H}_{58}\text{Ni}_2\text{O}_4\text{P}_2\text{S}_2\text{W}$ , monoklin,  $M_t = 1006.17$ ,  $C2/c$  [ $\text{C}_{38}\text{H}_{58}\text{Ni}_2\text{O}_4\text{P}_2\text{S}_2\text{W}$ , orthorhomatisch,  $M_r = 950.15$ ,  $Pbcn$ ],  $a = 9.6261(8)$  [23.039(2)],  $b = 18.544(2)$  [10.3272(8)],  $c = 23.374(3)$  [17.265(2)  $\text{\AA}$ ],  $\alpha = \gamma = 90^\circ$ ,  $\beta = 92.580(8)$  [90°],  $Z = 4$  [4],  $V = 4168.0(8)$  [4107.8(6)  $\text{\AA}^3$ ],  $\rho_{\text{ber.}} = 1.603$  [1.536  $\text{Mg m}^{-3}$ ],  $T = 183(2)$  [293(2) K];  $\theta$ -Bereich: 2.20–27.49 [2.36–25.87 °], gemessene Reflexe: 5605 [22.331], unabhängige Reflexe: 4540 ( $R_{\text{int.}} = 0.0409$ ) [3955 ( $R_{\text{int.}} = 0.0536$ )], R-Werte ( $I > 2\sigma I$ ):  $R_1 = 0.0411$  [0.0262],  $wR_2 = 0.0752$  [0.0524], alle Daten:  $R_1 = 0.0645$  [0.0491],  $wR_2 = 0.0838$  [0.0592]. Diffraktometer: Siemens P4 [Stoe IPDS]. Strukturlösung mit Direkten Methoden. Programm zur Strukturlösung: Siemens SHELXL [SHELXS-86 (Sheldrick, 1990)], Strukturverfeinerung: Methode der kleinsten Fehlerquadrate mit voller Matrix gegen  $F^2$ ; 230 [373] Parameter, 6 [150] Restraints. Die kristallographischen Daten (ohne Struktur faktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no. CCDC-100046“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: The Director, CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Telefax Int. +1223/336-033; E-mail: deposit@chemcrys.cam.ac.uk).
- [6] O. J. Scherer, G. Kemény, G. Wolmershäuser, *Chem. Ber.* **1995**, *128*, 1145–1148.

- [7] a) K. Kawaguchi, E. Hirota, M. Ohishi, H. Suzuki, S. Takano, S. Yamamoto, S. Saito, *J. Mol. Spectrosc.* **1988**, *130*, 81–85; b) D. P. Chong, *Chem. Phys. Lett.* **1994**, *220*, 102–108; D. E. Woon, T. H. Dunning, Jr., *J. Chem. Phys.* **1994**, *101*, 8877–8893.
- [8] H. Brunner, U. Klement, W. Meier, J. Wachter, O. Serhadle, M. L. Ziegler, *J. Organomet. Chem.* **1987**, *335*, 339–352; H. Brunner, H. Kauermann, U. Klement, J. Wachter, T. Zahn, M. L. Ziegler, *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 122; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, *24*, 132.
- [9] D. M. P. Mingos, D. J. Wales, *Introduction to Cluster Chemistry*, Prentice-Hall, **1990**, S. 249ff.
- [10] a) M = Hg, M'L<sub>n</sub> = Pt(μ-CNR)(CNR), n = 0: Y. Yamamoto, H. Yamazaki, T. Akurai, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 2329–2330; b) M = Ag, M'L<sub>n</sub> = Pt(μ-CO)(PR<sub>3</sub>), n = 1: A. Albinati, K.-H. Dahmen, A. Togni, L. M. Venanzi, *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 760–761; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, *24*, 766–767; c) M = Cu, Au; M' = Pt(μ-CO)(PPh<sub>3</sub>), n = 1: M. F. Hallam, D. M. P. Mingos, T. Adatta, M. McPartlin, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1988**, 335–340.
- [11] R. D. Adams, I. T. Horváth, L.-W. Yang, *Organometallics* **1983**, *2*, 1257–1258.
- [12] H. Vahrenkamp, *Adv. Organomet. Chem.* **1983**, *22*, 169–208, zit. Lit.; *J. Organomet. Chem.* **1989**, *370*, 65–73, zit. Lit.; F. G. A. Stone, *Pure Appl. Chem.* **1986**, *58*, 529–536, zit. Lit.

## Effektivere Aromatisierung von Ethan an H-Galloalumosilicat(MFI)-Zeolithen in Gegenwart höherer Alkane oder Alkene\*\*

Vasant R. Choudhary,\* Anil K. Kinage und Tushar V. Choudhary

In den letzten sieben bis acht Jahren wurde viel über die Aromatisierung niedriger Alkane ( $C_3$  und  $C_4$ ) an Ga-modifizierten Zeolithen des Typs ZSM-5 gearbeitet.<sup>[1–3]</sup> Kommerzielle Prozesse zur Aromatisierung von Propan und höheren Alkanen wurden ebenfalls entwickelt.<sup>[1]</sup> Erdgas enthält einen nennenswerten Anteil Ethan (bis zu 10 Mol-%). Zudem kann Ethan in großen Mengen durch oxidative Kupplung von Methan hergestellt werden, jedoch ist es wegen der geringen Konzentration schwierig/unökonomisch, das Ethan aus dem Produktstrom herauszutrennen.<sup>[4]</sup> Ethan wird auch bei der Cyclar-LPG-Aromatisierung als unerwünschtes Nebenprodukt in beachtlichen Mengen gebildet.<sup>[1]</sup> Die Überführung von Ethan in Arene wäre deshalb von großer praktischer Bedeutung. Wegen der geringen Reaktivität von Ethan<sup>[5–7]</sup> und der hohen thermodynamischen Barriere<sup>[6, 8]</sup> ist diese Aromatisierung mit Umsätzen und Arenausbeuten von präparativem Nutzen erst bei hohen Temperaturen ( $\geq 600^\circ\text{C}$ ) möglich. Wenn man Ethan bei niedrigeren Temperaturen mit hoher Selektivität und hohen Umsätzen in Arene überführen könnte, wäre dies nicht nur von wissenschaftlichem Interesse, sondern würde auch einen großen Einfluß auf die Erdgaskonversion haben. Wir zeigen nun, daß die thermodynamische Barriere überwunden werden kann und daß Umsatz und Arenausbeute bei der Aromatisierung von Ethan an H-Galloalumosilicaten des Zeolith-Typs ZSM-5 (H-GaAlMFI) bei niedrigeren Temperaturen ( $400$ – $500^\circ\text{C}$ ) durch Zugabe von Alkenen oder höheren Alkanen zum Gasstrom um ein Vielfaches (4- bis

[\*] Dr. V. R. Choudhary, A. K. Kinage, T. V. Choudhary  
Chemical Engineering Division, National Chemical Laboratory  
Pune-411 008 (Indien)  
Telefax: Int. + 212/33-3941, -0233, -4761  
E-mail: vrc@ems.ncl.res.in

[\*\*] A. K. K. dankt dem Council of Scientific and Industrial Research, Neu Delhi, für ein Senior Research Fellowship. – Anmerkung der Redaktion: Zu einer ähnlichen Studie mit Propan statt Ethan siehe V. R. Choudhary, A. K. Kinage, T. V. Choudhary, *Chem. Commun.* **1996**, 2545–2546.

80fach) gesteigert werden können. Zudem zeigen wir, daß durch die Alkene oder höheren Alkane der Mechanismus der Ethan-Ethen-Umwandlung verändert wird. Die große Erhöhung der Ethanreakтивität resultiert aus einem Wasserstofftransfer zwischen Ethan und höheren Alkenen ( $C_{3+}$ ).

Tabelle 1 und die Abbildungen 1 und 2 belegen den starken Anstieg des Umsatzes bei der Aromatisierung von Ethan an

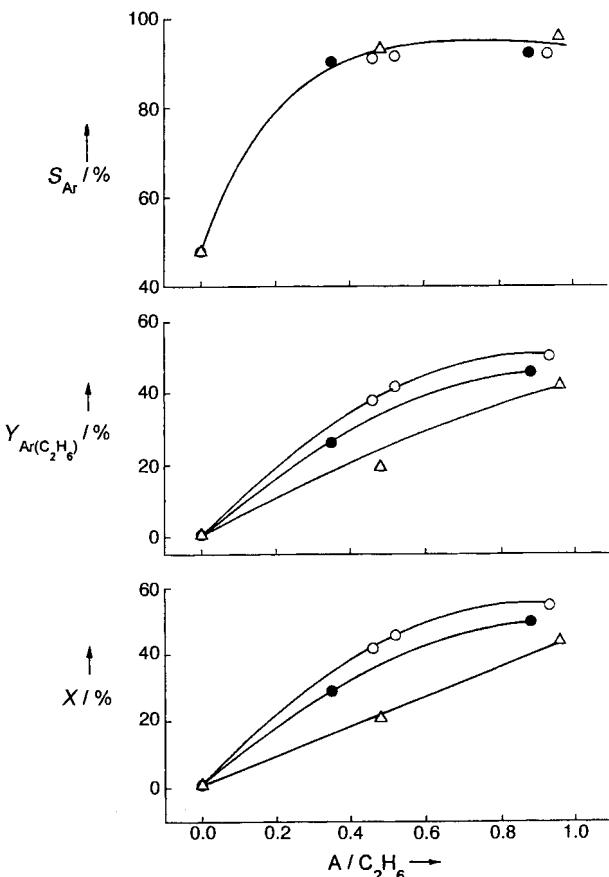


Abb. 1. Steigerung des Ethanumsatzes  $X$  und der Arenausbeute, bezogen auf den Ethanumsatz ( $Y_{Ar(C_2H_6)}$ ), an einem H-GaAlMFI-Zeolith bei  $500^\circ\text{C}$  in Gegenwart von  $n$ -Buten (leere Kreise), Propen (gefüllte Kreise) und Ethen (Dreiecke) als Zusatz A im Gasstrom in Abhängigkeit vom  $A/C_2H_6$ -Verhältnis.  $S_{Ar}$  = Selektivität für die Arenbildung bei der Aromatisierung von Ethan und den Zusätzen; Umsatz der Alkenzusätze =  $98 \pm 2\%$ .

H-GaAlMFI-Zeolithen in Gegenwart von Additiven A wie Ethen, Propen, 1-Buten, Propan und  $n$ -Hexan bei verschiedenen Additiv/Ethan-Molverhältnissen im Gasstrom. Je größer das Verhältnis  $A/C_2H_6$  ist, desto höher ist auch der Ethanumsatz. Des Weiteren ist er höher, wenn die Zahl der Kohlenstoffatome im Additiv größer ist. Interessant ist auch, daß die Selektivität für die Arenbildung bei der gleichzeitigen Aromatisierung von Ethan und irgendeinem der Zusätze deutlich höher ist als die ohne Ethan (Tabelle 1). Die Ethanumsätze und die Arenausbeuten (bezogen auf den Ethanumsatz) sind wesentlich höher als die früher genannten (Tabelle 2). Die vorliegenden Ergebnisse und ihr Vergleich mit früheren<sup>[5, 8, 9]</sup> zeigen eindeutig eine stark positive Wirkung der Zugabe von Alkenen oder höheren Alkanen zum Gasstrom. Mit den Additiven können sowohl die thermodynamische Barriere als auch das Problem der geringen Reaktivität von Ethan überwunden werden, wie im folgenden gezeigt wird.