

- [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( $\mu$ -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( $\mu$ -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( $\mu$ -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 ( $\geq 600$  °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 °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 Ethanreaktivität 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

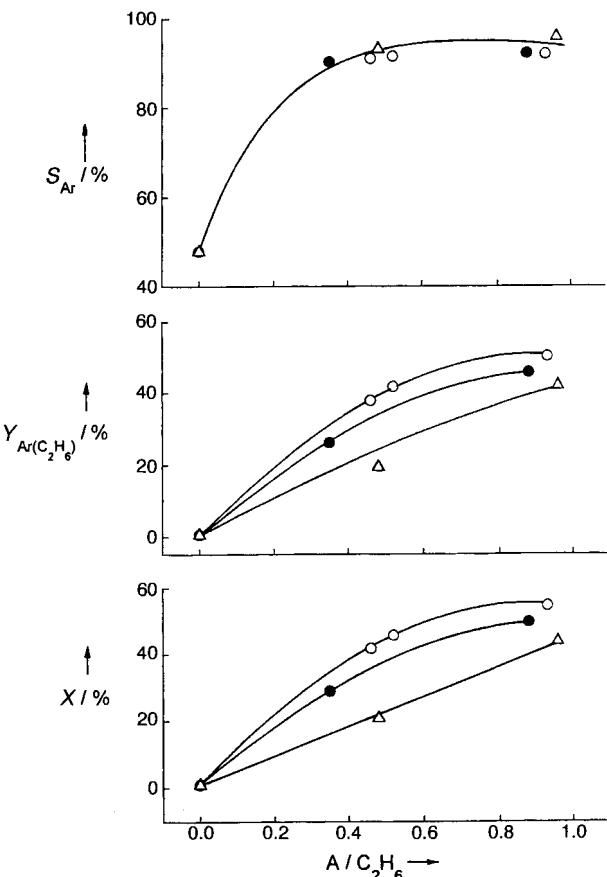


Abb. 1. Steigerung des Ethanumsatzes  $X$  und der Arenausbeute, bezogen auf den Ethanumsatz ( $Y_{Ar(C_2H_6)}$ ), an einem H-GaAlMFI-Zeolith bei 500 °C in Gegenwart von *n*-Buten (leere Kreise), Propen (gefüllte Kreise) und Ethen (Dreiecke) als Zusatz A im Gasstrom in Abhängigkeit vom  $A/C_2H_6$ -Verhältnis.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

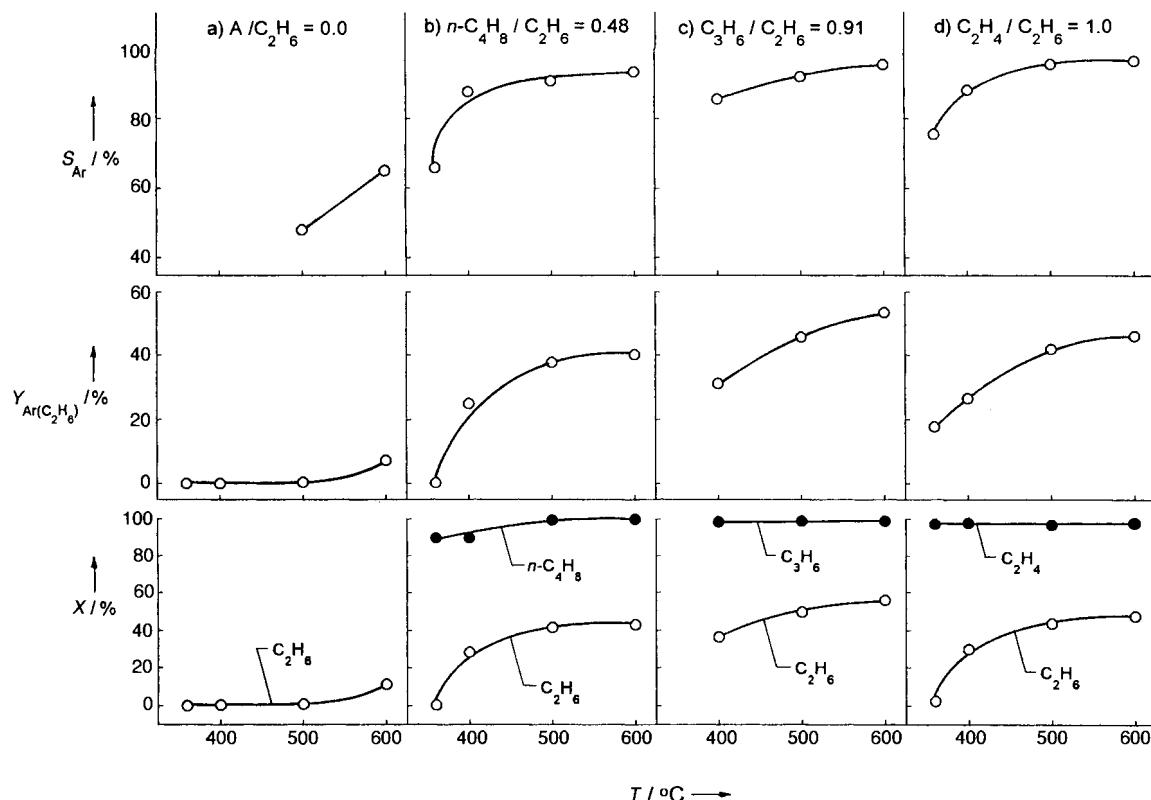


Abb. 2. Einfluß der Temperatur auf die Steigerung des Ethanumsatzes  $X$  und der Arenausbeute, bezogen auf dem Ethanumsatz ( $Y_{\text{Ar}(\text{C}_2\text{H}_6)}$ ), an einem H-GaAlMFI-Zeolith in Gegenwart von Alkenzusätzen A im Gasstrom.

Tabelle 1. Ergebnisse der Aromatisierung von Ethan mit und ohne Zusatz von Alkenen oder höheren Alkanen (A) und der Aromatisierung der reinen Zusätze an einem H-GaAlMFI-Zeolith (Volumengeschwindigkeit  $6100 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1} \text{ h}^{-1}$ ).

$T$ [°C]	Gasstrom	$X$ [%]	$S_{\text{Ar}}$ [%]	$Y_{\text{Ar}(\text{C}_2\text{H}_6)}$ [%] [a]	$A/\text{C}_2\text{H}_6$
500	Ethan (33.3%) + $\text{N}_2$	0.94	—	47.9	0.45
500	$n$ -Buten (31.0%) + $\text{N}_2$	—	100	88.9	—
500	Ethan (33.3%) + $n$ -Buten (31.0%) + $\text{N}_2$	54.6	100	92.1	50.3
500	Propen (29.3%) + $\text{N}_2$	—	100	85.1	—
500	Ethan (33.3%) + Propen (29.3%) + $\text{N}_2$	49.6	99.2	92.2	45.7
500	Ethen (32.0%) + $\text{N}_2$	—	94.9	90.7	—
500	Ethan (33.3%) + Ethen (32.0%) + $\text{N}_2$	43.7	97.1	95.9	41.9
600	Ethan (33.3%) + $\text{N}_2$	11.2	—	65.0	7.3
600	$n$ -Hexan (16.3%) + $\text{N}_2$	—	100	71.5	—
600	Ethan (33.3%) + $n$ -Hexan (16.3%) + $\text{N}_2$	53.0	100	88.6	47.0
600	Propan (25.0%) + $\text{N}_2$	—	90.3	83.6	—
600	Ethan (33.3%) + Propan (25.0%) + $\text{N}_2$	41.1	93.9	86.6	35.6

[a] Die Arenausbeuten sind auf den Ethanumsatz  $X$  bezogen.

Tabelle 2. Frühere Ergebnisse zur Aromatisierung von Ethan an Ga-modifizierten Zeolithen des Typs ZSM-5 ohne Zusatz von Alkenen oder höheren Alkanen.

Katalysator	$T$ [°C]	$v$ [a]	$X$ [%]	$Y_{\text{Ar}(\text{C}_2\text{H}_6)}$ [%]	Lit.
Ga/H-ZSM-5	600	4500	15.0	8.0	[9]
Ga/H-ZSM-5	550	1300	—	<1.0	[8]
(Si/Al = 34)					
Ga/H-ZSM-5	600	1300	—	3.0	[8]
(Si/Al = 34)					
Ga/H-ZSM-5	700	1300	21.0	13.0	[8]
(Si/Al = 34)					
Ga/H-ZSM-5	600	1160	28.2	16.2	[8]
(Si/Al = 15)					
Pt/Ga-Silikat	500	2000	14.0	5.8	[5]

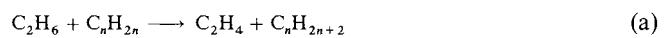
[a] Außer bei der letzten Eintragung handelt es sich immer um neuberechnete Volumengeschwindigkeiten (in  $\text{cm}^3 \text{ g}^{-1} \text{ h}^{-1}$ ).

Tabelle 3. Änderung der Gibbs-Energie ( $\Delta G_f$ ) bei der gleichzeitigen Aromatisierung von Ethan und Alkenen oder höheren Alkanen.

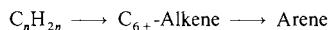
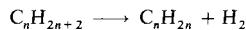
Reaktion	$A/\text{C}_2\text{H}_6$	$\Delta G_f$ [kcal mol $^{-1}$ ]		
		400 °C	500 °C	600 °C
$3\text{C}_2\text{H}_6 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_6 + 6\text{H}_2$	0.0	17.6	7.2	-3.5
$2\text{C}_2\text{H}_6 + \text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_6 + 5\text{H}_2$	0.5	5.1	-2.2	-
$3\text{C}_2\text{H}_6 + 3\text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow 2\text{C}_6\text{H}_6 + 9\text{H}_2$	1.0	-1.2	-6.9	-
$3\text{C}_2\text{H}_6 + 2\text{C}_3\text{H}_6 \rightarrow 2\text{C}_6\text{H}_6 + 9\text{H}_2$	0.67	2.8	-4.4	-
$6\text{C}_2\text{H}_6 + 6\text{C}_3\text{H}_6 \rightarrow 5\text{C}_6\text{H}_6 + 21\text{H}_2$	1.0	-0.16	-6.7	-
$4\text{C}_2\text{H}_6 + \text{C}_4\text{H}_8 \rightarrow 2\text{C}_6\text{H}_6 + 10\text{H}_2$	0.25	7.1	-1.8	-
$\text{C}_2\text{H}_6 + \text{C}_4\text{H}_8 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_6 + 4\text{H}_2$	1.0	-3.5	-10.8	-
$3\text{C}_2\text{H}_6 + 2\text{C}_3\text{H}_8 \rightarrow 2\text{C}_6\text{H}_6 + 11\text{H}_2$	0.67	-	0.7	-10.0
$3\text{C}_2\text{H}_6 + \text{n-C}_6\text{H}_{14} \rightarrow 2\text{C}_6\text{H}_6 + 10\text{H}_2$	0.33	-	-5.2	-15.8

Die Änderung der Gibbs-Energie ( $\Delta G_f$ ) bei der Aromatisierung von Ethan, die unter 575 °C größer null ist, nähert sich null und wird, sogar bei tieferen Temperaturen (Tabelle 3), mit steigender Konzentration der Additive kleiner null, so daß der Prozeß thermodynamisch immer günstiger wird. Der Anstieg des Ethanumsatzes bei steigendem  $A/\text{C}_2\text{H}_6$ -Verhältnis (Abb. 1) und steigender Temperatur (Abb. 2) ist in Einklang mit der Abnahme des  $\Delta G_f$ -Wertes (Tabelle 3).

Die intrinsische Reaktivität von Ethan ist wesentlich niedriger als die der höheren Alkane.<sup>[5-7]</sup> Die beobachtete Reaktivitätsteigerung als Folge der Anwesenheit von  $\text{C}_3$ - und  $\text{C}_4$ -Alkenen resultiert aus deren Wasserstofftransferreaktion mit Ethan [Gl. (a)]. Da Ethen und Propan oder Butan viel reaktiver sind



als Ethan, werden diese an Zeolithen weiter gemäß den Gleichungen (b) und (c) in Arene umgewandelt.



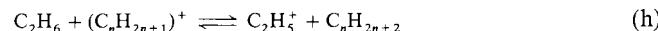
Die Umsatzsteigerung durch Zugabe von Ethen zum Gasstrom war wegen der Wasserstofftransferreaktion zwischen Ethan und dem am Zeolith gebildeten Ethendimer Buten zu erwarten. Im Falle des Zusatzes höherer Alkane resultiert die Umsatzsteigerung ebenfalls aus einem Wasserstofftransfer zwischen Ethan und einem Alken, hier dem, das aus dem Alkan durch Dehydrierung [Gl. (b)] am Zeolith, einem difunktionellen Katalysator mit sowohl Dehydrierungs- als auch sauren Funktionen, entsteht.

Die Reaktivität von Alkenen bei der Wasserstofftransferreaktion ist bei einer höheren Zahl an Kohlenstoffatomen größer.<sup>[10]</sup> Damit ist die größere Umsatzsteigerung bei den längerkettigen Additiven und bei einem größeren A/C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>-Verhältnis (Abb. 1) in Einklang mit der oben aufgestellten Hypothese. Ebenfalls in Einklang mit den Beobachtungen ist die Tatsache, daß die Pentasil-Zeolithe vom ZSM-5-Typ sogar bei 400 °C eine hohe Aktivität für den Wasserstofftransfer zwischen Alkan und Alken zeigen.<sup>[10, 11]</sup>

Zur Erklärung der günstigen Wirkung der Zusätze schlagen wir die folgenden Reaktionspfade und elementaren Reaktionsschritte für die Aromatisierung von Ethan an einem Zeolith vor, der sowohl über Lewis- (nicht zum Gerüst gehörende Ga-Zentren) als auch über Brønsted-saure Stellen (Zeolithprotonen) verfügt. Ohne die Additive erwartet man, daß die Dehydrierung von Ethan über die Wechselwirkung mit einer Lewis-sauren Koordinationsstelle G nahe einem Zeolithproton verläuft, ähnlich wie für die Propandehydrierung vorgeschlagen<sup>[12–15]</sup>: C-H-Bindungsspaltung (die durch das Proton erleichtert wird) und Abspaltung von H<sup>+</sup> durch die Lewis-saure Koordinationsstelle [Gl. (d)], Regenerierung der Lewis-sauren Koordinationsstelle durch Wechselwirkung mit dem nahen Proton und H<sub>2</sub>-Desorption [Gl. (e)] und zuletzt Ethendesorption durch Abspaltung eines Protons aus dem Carbeniumion [Gl. (f)]. Wegen der geringen Reaktivität von Ethan ist dessen Aktivierung durch Reaktion (d) langsam und somit der geschwindigkeitsbegrenzende Faktor.



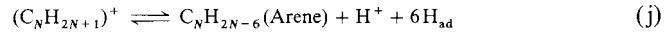
Die Umsatzsteigerung in Gegenwart höherer Alkene (C<sub>3+</sub>) resultiert aus einem Wechsel im Mechanismus der Ethanaktivierung: Zuerst wird das Alken durch Wechselwirkung mit dem Zeolithproton aktiviert, wobei in einer Gleichgewichtsreaktion ein Carbeniumion entsteht [Gl. (g)]. Dieses führt eine Wasserstofftransferreaktion mit Ethan durch [Gl. (h)]. Das dabei gebildete Ethyl-Kation reagiert gemäß Gleichung (f) unter Freisetzung eines Protons zu Ethen.



Die Aktivierung von Ethan gemäß Gleichung (h) ist wesentlich schneller als die gemäß Gleichung (d). Wegen ihrer hohen Reaktivität werden die in Reaktion (h) gebildeten höheren Alkane wieder in die jeweiligen Alkene umgewandelt, wobei Reak-

tionen ähnlich denen bei der Ethan-Ethen-Umwandlung ohne Alkenzusätze [Gl. (d)–(f)] durchlaufen werden.

Ethen und die höheren Alkene werden an den Brønsted-sauren Koordinationsstellen in Arenen umgewandelt, wobei den Oligomerisierungsreaktionen (i) mit N = 6–10 eine sukzessive Dehydrierung der Carbeniumionen<sup>[16]</sup> gemäß Gleichung (j) folgt, bei der Arenen entstehen, Protonen freigesetzt werden und adsorbierte Wasserstoffatome zurückbleiben.



Die Desorption der H-Atome von der Zeolithoberfläche als molekularer Wasserstoff, was die Arenbildung und damit auch die Selektivität der Reaktion kontrolliert,<sup>[17]</sup> wird durch deren Wechsel an Gallium-Koordinationsstellen erleichtert [Gl. (k), (l)].<sup>[16, 17]</sup> Die beobachtete sehr hohe Selektivität für die Aren-



bildung wird deshalb der Existenz gut verteilter, nicht zum Gerüst gehörender Galliumzentren in den Zeolithkanälen in enger Nachbarschaft zu Zeolithprotonen zugeschrieben.

Da die Aromatisierung von Ethen exotherm und die Dehydrierung von Ethan/die Aromatisierung von Ethan insgesamt endotherm ist, liegt bei der gleichzeitigen Aromatisierung von Ethan und Ethen eine Kopplung von exothermen mit endothermen Reaktionen vor. Dies macht den Prozeß höchst energieeffizient, ähnlich wie schon früher im Falle der Methan-Synthesegas<sup>[18]</sup> und der Ethan-Ethen-Umwandlungsprozesse<sup>[19]</sup> beobachtet wurde, was zu einer substantiellen Energieeinsparung führt.

Unsere Untersuchung zeigt klar, daß Ethan, das sehr viel weniger reaktiv ist als höhere Kohlenwasserstoffe, mit hohen Umsätzen, hoher Ausbeute und sehr guten Selektivitäten und auch mit hoher Produktivität (wegen der hohen Volumengeschwindigkeit) bei niedrigen Temperaturen (400–500 °C) in Arenen umgewandelt werden kann, wenn genügend Alkene oder höhere Alkane im Gasstrom vorhanden sind. Dieses Konzept könnte große praktische Bedeutung erlangen, insbesondere für die Umwandlung von Ethan aus Erdgas, das neben Methan und Ethan höhere Kohlenwasserstoffe in nennenswerten Mengen enthält, und aus dem OCM-Produktstrom (OCM = Oxidative Coupling of Methane), der zu etwa gleichen Teilen Ethan und Ethen neben geringeren Mengen an höheren Kohlenwasserstoffen enthält.

## Experimentelles

Der H-GaIMFI-Zeolith [Gerüstzusammensetzung Si/Ga = 49.9, Si/Al = 40.3, 2.2 Gew.-% nicht zum Gerüst gehörendes Ga, Na/(Al + Ga) = 0.03, Kristallform sphärisch-hexagonal, Kristallgröße 5.5 ± 1.5 μm] wurde nach schon früher beschriebenen Methoden<sup>[20]</sup> hergestellt und charakterisiert. Anschließend wurde er bei 600 °C zuerst im Wasserstoffstrom (Volumengeschwindigkeit 1030 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup>) eine Stunde und danach im Luftstrom eine halbe Stunde vorbehandelt. Die Zahl der stark sauren Stellen im Zeolith (gemessen über die Pyridin-Chemisorption bei 400 °C) beträgt 0.46 mmol g<sup>-1</sup>. Die Aromatisierung von Ethan am Zeolith wurde unter Fließgleichgewichtsbedingungen bei Atmosphärendruck in einem Durchfluß-Quarzreaktor durchgeführt, wobei eine Mischung aus Ethan (33.3 Mol-%) und Stickstoff, mit oder ohne Zusätze (d.h. Alkene oder höhere Alkane), mit der Quadratpulstechnik<sup>[21]</sup> eingespeist wurde. Die Volumengeschwindigkeit betrug 6100 ± 100 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup>; sie wurde bei 0 °C und 1 atm Druck gemessen. Umsatz X in %, Selektivität S<sub>A</sub> in % und Arenausbeute, bezogen auf den Ethanumsatz (Y<sub>A/IC<sub>2</sub>H<sub>6</sub></sub> in %), wurden aus der Gasstrom- und der Produktzusammensetzung wie folgt ermittelt: X = {[Anteil des Reaktanten an den Gasstrom-Kohlenwasserstoffen} – (Anteil des Reaktanten an den Produktkohlenwasserstoffen)}/(Anteil des

Reaktanten an den Gasstrom-Kohlenwasserstoffen]  $\times 100$ ;  $S_{Ar} = [$ (Anteil der Arene an den Produktkohlenwasserstoffen)/{100 – (Anteil der (des) Reaktanten an den Produktkohlenwasserstoffen)}] \times 100;  $Y_{Ar(C_2H_6)} = (XS_{Ar})/100$ .

Eingegangen am 3. Dezember 1996 [Z 9849]

**Stichworte:** Arene · Cyclisierungen · Ethan · Heterogene Katalyse · Zeolithe

- [1] M. Guisnet, N. S. Gnepp, F. Alario, *Appl. Catal. A: Gen.* **1992**, *89*, 1–30.
- [2] Y. Ono, *Catal. Rev. Sci. Eng.* **1992**, *34*, 179–226.
- [3] G. Giannetto, R. Monque, R. Galliasso, *Catal. Rev. Sci. Eng.* **1994**, *36*, 271–304.
- [4] M. S. Scurrell, *Appl. Catal.* **1987**, *32*, 1–22.
- [5] T. Inui, Y. Makino, F. Okazumi, S. Nagano, A. Miyamoto, *Ind. Eng. Chem. Res.* **1987**, *26*, 647–652.
- [6] M. S. Scurrell, *Appl. Catal.* **1988**, *41*, 89–98.
- [7] M. Guisnet, N. S. Gnepp, D. Aittaleb, Y. J. Doyemet, *Appl. Catal. A: Gen.* **1992**, *87*, 255–270.
- [8] P. Schulz, M. Baerns, *Appl. Catal.* **1991**, *78*, 15–29.
- [9] Y. Ono, H. Nakatani, H. Kitagawa, E. Suzuki, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1989**, *44*, 279.
- [10] D. B. Lukynov, *J. Catal.* **1994**, *147*, 494–499.
- [11] D. B. Lukynov, *J. Catal.* **1994**, *145*, 54–57.
- [12] C. R. Bayense, A. J. H. P. van der Pol, J. H. C. van Hooff, *Appl. Catal.* **1991**, *72*, 81–98.
- [13] P. Meriaudeau, C. Naccache, *J. Mol. Catal.* **1991**, *59*, L31–L38.
- [14] G. Buckles, G. J. Hutchings, C. D. Williams, *Catal. Lett.* **1991**, *11*, 89–94.
- [15] B. S. Kwak, W. M. H. Sachter, *J. Catal.* **1994**, *145*, 456–463.
- [16] O. P. Keipert, D. Wolf, P. Schulz, M. Baerns, *Appl. Catal. A: Gen.* **1995**, *131*, 347–365.
- [17] E. Iglesia, J. E. Baumgartner, G. L. Price, *J. Catal.* **1992**, *134*, 549–571.
- [18] V. R. Choudhary, A. M. Rajput, B. Prabhakar, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 2179–2181; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 2104–2106; *Catal. Lett.* **1995**, *32*, 391–396.
- [19] V. R. Choudhary, B. S. Uphade, S. A. R. Mulla, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 721–723; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 665–666.
- [20] V. R. Choudhary, A. K. Kinage, C. Sivadinarayana, M. Guisnet, *J. Catal.* **1996**, *158*, 23–33.
- [21] V. R. Choudhary, A. K. Kinage, C. Sivadinarayana, P. Devadas, S. D. Sansare, M. Guisnet, *J. Catal.* **1996**, *158*, 34–50.

## Effiziente Synthese von [2]-Catenanen durch intramolekulare Olefinmetathese\*\*

Bernhard Mohr, Marcus Weck, Jean-Pierre Sauvage\* und Robert H. Grubbs\*

Die Entwicklung effizienter Konzepte zur Synthese ineinander verschlungener molekularer Ringe, Catenane, ist eine große Herausforderung in der präparativen Organischen Chemie,<sup>[1]</sup> insbesondere im Hinblick auf die Bedeutung dieser Verbindungen für die Struktur der DNA und verwandter, biologisch relevanter Moleküle.<sup>[2]</sup> Basierend auf den Pionierarbeiten von Schill und Wasserman<sup>[3]</sup> wurden Templatstrategien entwickelt,

[\*] Dr. J.-P. Sauvage, Dr. B. Mohr  
Laboratoire de Chimie Organo-Minérale, URA 422 au CNRS  
Faculté de Chimie, Université Louis Pasteur  
4, rue Blaise Pascal, F-67070 Strasbourg (Frankreich)  
Telefax: Int. + 388-607-312  
E-mail: sauvage@chimie.u.strasbg.fr

Prof. R. H. Grubbs, Dipl.-Chem. M. Weck  
Arnold and Mabel Beckman Laboratories of Chemical Synthesis  
Division of Chemistry and Chemical Engineering  
California Institute of Technology  
Pasadena, CA 91125 (USA)  
Telefax: Int. + 818/564-9297  
E-mail: RHG@starbase1.caltech.edu

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Europäischen Gemeinschaft durch ein Postdoktoranden-Stipendium und von der United States Air Force gefördert.

die auf Übergangsmetallkomplexen,<sup>[4, 5]</sup> π-Donor-Acceptor-Wechselwirkungen,<sup>[6]</sup> und Wasserstoffbrückenbindungen<sup>[7]</sup> basieren. Damit wurde der Zugang zu Catenanen nicht nur wesentlich vereinfacht, sondern sie konnten zudem auch mit zahlreichen funktionellen Gruppen versehen werden. Trotzdem ist der Cyclisierungsschritt in den meisten Fällen auf die Bildung von Ether- und Amidbindungen oder von quartären Ammoniumsalzen auf intermolekularem Weg beschränkt.

Die Ringschluß-Olefinmetathese (Ring-Closing Metathesis, RCM) hat sich als Methode zur Synthese von Makrocyclen unter intramolekularer Bildung von Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen etabliert.<sup>[8, 9]</sup> Der Rutheniumkatalysator **1** (Cy = Cyclohexyl) ist aufgrund seiner hohen Metatheseaktivität und Toleranz gegenüber zahlreichen funktionellen Gruppen besonders effizient in diesen Reaktionen.<sup>[8, 10]</sup> Während RCM ursprünglich nur für die Synthese kleiner – fünf- bis achtgliedriger – Ringe Verwendung fand<sup>[11]</sup> konnte diese Methode mittlerweile auch auf Makrocyclen erweitert werden, die bis zu 38 Ringatome enthalten.<sup>[12]</sup>

Das hier vorgestellte Konzept zur Synthese von [2]-Catenanen basiert auf der Kombination der Templatstrategie von Sauvage<sup>[4]</sup> und RCM, wie in Abbildung 1 schematisch dargestellt. Die

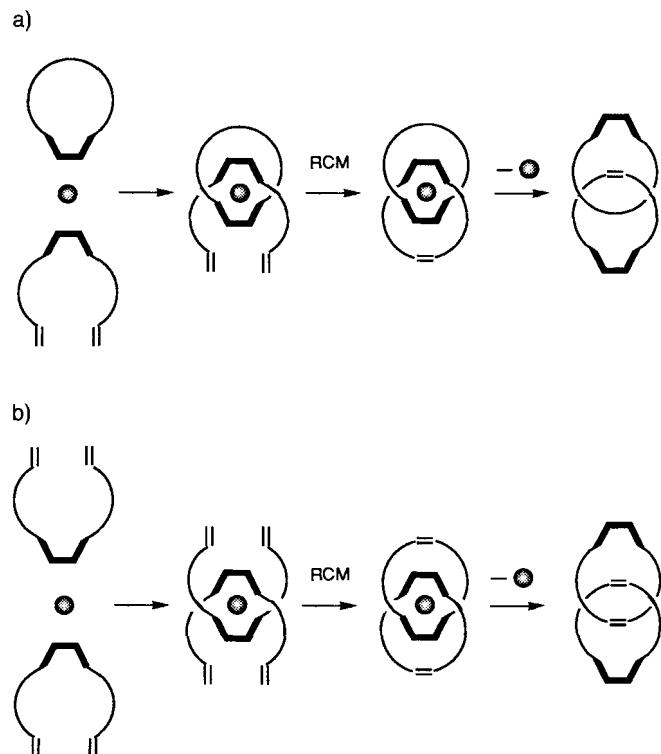


Abb. 1. Schematische Darstellung der Synthese von [2]-Catenanen durch Kombination dreidimensionaler Templateffekte und Ringschluß-Olefinmetathese: a) durch Bildung eines aufgefädelten Komplexes mit anschließendem Ringschluß und Demetallierung; b) durch Bildung eines zweifach offenkettigen Komplexes und anschließendem doppeltem Ringschluß und Demetallierung. Der schwarze Kreis repräsentiert das Übergangsmetallatom.

molekularen Bausteine zur Realisierung dieses Konzeptes bestehen aus dem 30gliedrigen Makrocyclus **2**, der 2,9-Biphenyl-1,10-phenanthrolin (dpp) als zweizähnigen Chelatliganden einschließt und den acyclischen Liganden **3** und **4**, bei denen die dpp-Einheit symmetrisch von Ethylenoxid-Gruppen mit endständigen Olefineinheiten substituiert ist (Schema 1a).<sup>[13]</sup> Die aufgefädelten Komplexe **5** und **6** bilden sich durch Reaktion