

- [9] G. Eglington, W. McCrea, *Adv. Org. Chem.* **1963**, *4*, 225–328.  
[10] Schmelzpunkte (nicht korrigiert): **1b** (intensiv gelber, flockiger Feststoff): 238 °C; **2a** (orangefarbene Kristalle): 186 °C; **2b** (dunkelorange gefarbener Feststoff): 137 °C; **3** (dunkelorange gefarbener Feststoff): 122 °C.  
[11] Kristallstrukturanalyse von **2a**: STOE-IPDS-Diffraktometer, Graphitmonochromator ( $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ), Mo $K\alpha$ -Strahlung, –70 °C; triklin, Raumgruppe  $P\bar{1}$  (Nr. 2),  $a = 8.148(2)$ ,  $b = 10.663(2)$ ,  $c = 18.453(4) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 85.62(3)$ ,  $\beta = 77.89(3)$ ,  $\gamma = 74.36(3)^\circ$ ,  $V = 1509.0(5) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 1$ ,  $\mu = 0.413 \text{ mm}^{-1}$ ,  $F(000) = 666$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.413 \text{ Mg m}^{-3}$ ,  $2\theta_{\text{max}} = 51.00^\circ$ . Strukturlösung durch Direkte Methoden (SHELXS-92)[11], anisotrope Verfeinerung für alle Nicht-H-Atome durch SHELXL-93[12,13], 11837 gemessene Reflexe, davon 5438 unabhängige ( $R(\text{int}) = 0.0905$ ), von denen 5434 zur Verfeinerung von 488 Parametern benutzt wurden. Die Struktur wurde nach dem Volle-Matrix-kleinste-Quadrat-Verfahren gegen  $F^2$  verfeinert.  $R_1 = 0.0639$  (für 3584 Reflexe mit  $F_o > 4\sigma F_c$ ),  $R_1 = 0.1041$  (alle Daten) und  $wR_2 = 0.1796$  (alle Daten),  $\text{GOF}(F^2) = S = 1.143$ , max./min. Restelektronendichte +0.473/–0.512 e $\text{\AA}^{-3}$ ,  $R_1 = \sum |F_o| - |F_c| / \sum |F_o|$ ,  $wR_2 = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum wF_o^4]^{1/2}$ ,  $\text{GOF} = S = [\sum \{w(F_o^2 - F_c^2)^2\} / (n - p)]^{1/2}$  ( $n$  = Zahl der Reflexe,  $p$  = Zahl der Parameter). Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-100421“ 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 CB21EZ (Telefax: Int. +1223/336-033; E-mail: deposit@chemcrys.cam.ac.uk).  
[12] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1990**, *46*, 467–473.  
[13] G. M. Sheldrick, SHELXL-93, Program for Crystal Structure Refinement, Universität Göttingen, 1993.  
[14] A. D. U. Hardy, D. D. MacNicol, D. R. Wilson, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1979**, 1011–1019.  
[15] A. S. Hay, *J. Org. Chem.* **1960**, *25*, 1275–1276.  
[16] a) Nach Reaktion unter den für **2a** angegebenen Kupplungsbedingungen konnten keine Produkte isoliert werden. b) Eine kleine Menge der nächsten Verbindung aus der Reihe **1b**, **2b**, **3** mit einer weiteren *para*-C≡CC<sub>6</sub>(tBu<sub>2</sub>H<sub>4</sub>S)<sub>2</sub>C≡C-Einheit wurde ebenfalls isoliert und massenspektrometrisch identifiziert.  
[17] Die Elektronenzahl wurde durch Messungen unter Grenzstrombedingungen mit einer rotierenden Scheibenelektrode bestimmt: C. M. A. Brett, A. M. Oliveira Brett, *Electrochemistry, Principles, Methods, and Applications*, Oxford University Press, Oxford, 1994.

Wir berichten hier über einen stabilen und selektiven bifunktionalen Katalysator zur Umsetzung von Methan zu aromatischen Kohlenwasserstoffen wie Benzol, Toluol und Naphthalin ohne ein Oxidationsmittel. Der Katalysator besteht aus Eisenoxiden, die auf der Oberfläche eines sauren ZSM-5-Zeoliths fein verteilt sind. Methan wird an Eisenoxidclustern aktiviert, und das Primärprodukt Ethylen reagiert in nachfolgenden Oligomerisierungen und Cyclisierungen an Brønstedt-Säure-Zentren zu aromatischen Produkten. Der Fe/H-ZSM-5-Katalysator wird typischerweise durch Imprägnieren mit wässriger Eisen(III)-nitratlösung, Trocknen bei 90 °C und Calcinen unter Sauerstoff bei 500 °C hergestellt. Das ESR-Spektrum des resultierenden, orangefarbenen Materials enthielt ein breites Signal mit einem g-Wert von 2.47 und einem Signal-Signal-Abstand von 1515 G (Abb. 1 A). Das Signal verbreiterte sich beim

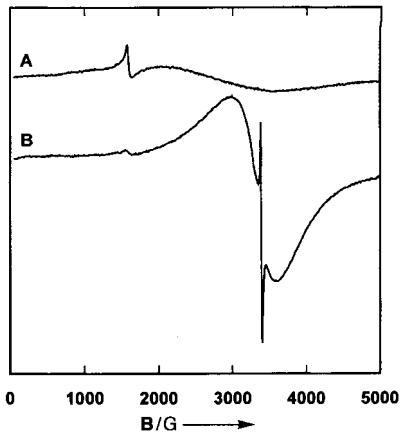


Abb. 1. ESR-Spektren A) von einem Fe/H-ZSM-5-Katalysator (0.6 Gew.-% Eisen) nach der Calcination (1 h bei 500 °C) und B) von einem aktiven Katalysator (Fe/H-ZSM-5, 0.6 Gew.-% Eisen) nach der Reduktion mit CO und der Reaktion mit CH<sub>4</sub> (1 h, 700 °C); die Spektren wurden bei 120 K aufgenommen, das Signal mit  $g = 4.3$  stammt von verzerrt tetraedrisch koordinierten Fe<sup>3+</sup>-Ionen des als Ausgangsverbindung verwendeten H-ZSM-5-Katalysators[12].

## Katalytische Umsetzung von Methan zu aromatischen Kohlenwasserstoffen an eisenoxidbeladenen ZSM-5-Zeolithen\*\*

Bert M. Weckhuysen, Dingjun Wang,  
Michael P. Rosyne und Jack H. Lunsford\*

Die katalytische Umsetzung von Methan zu gewünschten Gebräuchsschemikalien ist ein herausfordernder Ansatz zur Nutzung natürlicher Erdgasvorkommen. Daher ist auf die Entwicklung entsprechender Katalysatorsysteme viel Mühe verwendet worden. Zur Methanaktivierung wurde im allgemeinen Sauerstoff verwendet, auch wenn dadurch Methan teilweise durch die Bildung von Kohlendioxid verlorenging. Die am ausgiebigsten untersuchten Reaktionen sind die oxidative Kupplung von Methan,[1, 2] die teilweise Oxidation von Methan zu Synthesegas[3] und die Bildung sauerstoffhaltiger Verbindungen wie Methanol.[4] Vor kurzem wurde gezeigt, daß Methan an Mo/H-ZSM-5-Katalysatoren auch ohne ein Oxidationsmittel wie O<sub>2</sub> selektiv zu Benzol umgesetzt werden kann.[5–10]

[\*] Prof. J. H. Lunsford, Dr. B. M. Weckhuysen, Dr. D. Wang,  
Prof. M. P. Rosyne  
Department of Chemistry  
Texas A & M University  
College Station, TX 77843 (USA)  
Telefax: Int. + 409/845-4719  
E-mail: lunsford@chemvtx.tamu.edu

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation gefördert (CHE-9520806). B. M. W. ist Postdoc-Stipendiat der belgischen Forschungsförderungsstiftung.

Abkühlen, und das Curie-Weiß-Gesetz wurde nicht befolgt. Dies ist für Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Cluster typisch.[11, 12] Eine weitere Bestätigung für das Vorhandensein von Eisen(III)-Zentren lieferte das Röntgen-Photoelektronenspektrum (XPS). Die 2p<sub>3/2</sub>- und 2p<sub>1/2</sub>-Bindungsenergien der Eisen(III)-Zentren wiesen Werte von 710.7 bzw. 724.5 eV auf. Die Spin-Bahn-Aufspaltung betrug demnach 13.8 eV, und ein begleitendes, schwaches („shake-up“) Satellitensignal, das auf einen 3d → 4s-Übergang hinweist, trat bei einer Energie von 718.7 eV auf. Alle diese Ergebnisse sind für Eisen(III)-Zentren typisch.[13]

Das calcinierte Material wurde zuerst bei 500 °C sechs Stunden mit CO reduziert, dann unter Helium auf 700 °C erhitzt und anschließend bei dieser Temperatur einem kontinuierlichen Methangassstrom ausgesetzt. Die Umsetzung und die Produktbildung wurden on-line-gaschromatographisch verfolgt. Beispielhaft berichten wir detailliert über die Katalyse-eigenschaften eines mit 2 Gew.-% Eisen beladenen Fe/H-ZSM-5-Katalysators (Abb. 2). Ähnliche Ergebnisse wurden auch mit einem Fe/H-ZSM-5-Katalysator erhalten, der 0.6 Gew.-% Eisen enthielt. Nach einer vierständigen Aktivierungsphase wurde eine Benzolselektivität von 74 % erreicht, wobei der Methanumsatz etwa 4 % betrug. Während der ersten halben Stunde bildeten sich so gut wie keine Kohlenwasserstoffe, und der Produktstrom enthielt hauptsächlich CO, CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O. Weil der Katalysator vor Reaktionsbeginn unter Helium auf hohe Temperaturen aufgeheizt wurde, ist die einzige Sauerstoffquelle für die Bildung

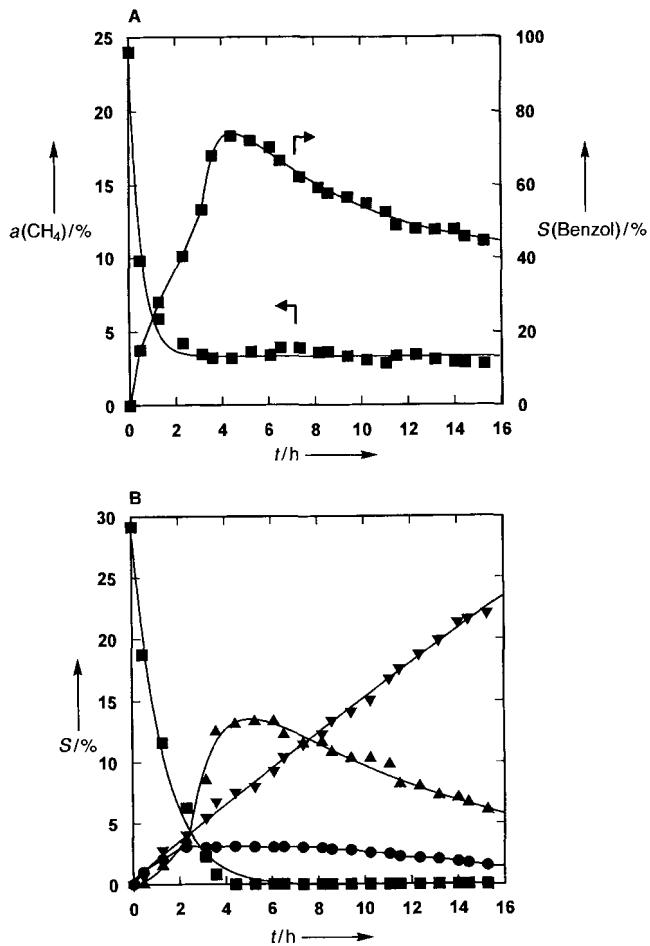


Abb. 2. Katalyseverhalten eines Fe/H-ZSM-5-Katalysators (2 Gew.-% Eisen): A) Gesamtumsatz  $a(\text{CH}_4)$  [%] und Benzolelektivität  $S(\text{Benzol})$  [%] sowie B) Selektivitäten  $S$  [%] für CO (■), Naphthalin (▲), Toluol (●) und C<sub>2</sub>- sowie C<sub>3</sub>-Kohlenwasserstoffe (▼).

sauerstoffhaltiger Produkte der Sauerstoff aus dem Gitter des Katalysators. Neben Benzol bildeten sich auch Toluol und Naphthalin, allerdings mit viel niedrigeren Selektivitäten. Direkt nach der Aktivierungsphase erreichte die Naphthalinselektivität 13%, fiel dann aber im weiteren Verlauf der Reaktion langsam ab. Die maximale Toluolelektivität betrug 3%. Nach ausreichend langer Reaktionszeit wurden daher hauptsächlich Benzol und nur wenig Toluol und Naphthalin erhalten, wobei die maximale Selektivität für aromatische Kohlenwasserstoffe größer als 85% war. Auch nahm mit fortschreitender Reaktionsdauer die Selektivität für C<sub>2</sub>- und C<sub>3</sub>-Kohlenwasserstoffe (hauptsächlich Ethylen) kontinuierlich zu, da Koksablagerungen die Säurezentren im Zeolith – die Stellen also, an denen Ethylen die Sekundärreaktionen eingeht – allmählich deaktivierten. Bemerkenswert ist auch, daß sogar nach 16 Stunden Reaktionszeit ein stabiler Umsatz von 4% aufrechterhalten wurde. Der Katalysator konnte durch achtständiges Ausheizen bei 500 °C unter O<sub>2</sub> regeneriert werden, allerdings lag der maximale Methanumsatz dann bei 3.5 und die Benzolelektivität bei 65%.

Der schwarze, aktive Katalysator lieferte das typische, in Abbildung 1 B gezeigte ESR-Spektrum. Neben dem scharfen isotropen Signal mit  $g \approx 2$  und einem Signal-Signal-Abstand von 11.5 G, wies das Spektrum auch ein breites Signal mit  $g = 2.06$  und einem Signal-Signal-Abstand von 600 G auf. Das zuerst genannte Signal folgt dem Curie-Weiß-Gesetz, was auf das Vor-

handensein von organischen Radikalen und damit auf das Vorliegen von Koks hinweist. Im Verlauf der Reaktion nahm die Signalintensität allmählich zu. Das mit  $g = 2.06$  zentrierte Signal verbreiterte sich beim Abkühlen und folgte nicht dem Curie-Weiß-Gesetz.<sup>[14]</sup> Die Spezies, die zu diesem Signal führt, wurde XP-spektroskopisch weiter untersucht. Nachdem Methan über den Katalysator geleitet worden war, betrugen die 2p<sub>3/2</sub><sup>-</sup> und die 2p<sub>1/2</sub><sup>-</sup>-Bindungsenergien von Eisen 710.5 bzw. 724.4 eV, und es lagen keine weiteren Signale vor. Auch konnte bei 718.7 eV kein schwaches Satellitensignal eines 3d → 4s-Übergangs festgestellt werden. Das Katalysator-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> wird bei der Methanaktivierung also teilweise zu Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> reduziert.<sup>[13]</sup> Weiterhin nahm das 1s-C-Signal bei 283.5 eV an Intensität zu. Dies liegt an der durch die Methanaktivierung bedingten Koksbildung. Der Koks könnte der Grund für die abnehmende Selektivität für aromatische Verbindungen sein.

Durch Ändern der Dauer und der Temperatur der Vorreduktion mit CO konnte die Menge an ESR-aktivem Fe-Cluster verändert werden. Dies führte zu Materialien mit unterschiedlichen Katalyseaktivitäten (Abb. 3). Es ist deutlich zu sehen, daß

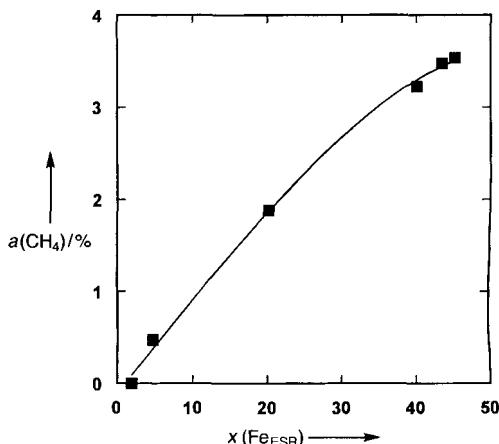


Abb. 3. Auftragung von mit Fe/H-ZSM-5-Katalysatoren erhaltenen Methanumsätzen  $a(\text{CH}_4)$  [%] gegen die Menge ESR-aktiver Fe-Cluster,  $x(\text{Fe}_{\text{ESR}})$  (in willkürlichen Einheiten). Diese Menge wurde durch doppelte Integration der aufgenommenen ESR-Pakete und Subtraktion der Beitrags des scharfen isotropen Signals mit  $g \approx 2$  erhalten. Die Methanumsätze beziehen sich auf Umsätze, die bei der maximalen Benzolelektivität erhalten wurden.

eine nahezu lineare Beziehung zwischen der Menge an ESR-aktiven Fe-Clustern und dem Methanumsatz bei maximaler Benzolelektivität besteht. Dies weist darauf hin, daß diese Cluster an der Methanaktivierung beteiligt sind.

Die Primärprodukte der Methanaktivierung, hauptsächlich Ethylen, reagieren an den Säurezentren des Zeolithen weiter zu Benzol, Toluol und Naphthalin. Es wurde gezeigt, daß die Oligomerisierungen und Cyclisierungen an diesen Zentren ablaufen, indem die Protonen in H-ZSM-5-Zeolithen teilweise sowie vollständig gegen Natriumionen ausgetauscht wurden. Dies führte, wie FTIR-spektroskopisch nachgewiesen wurde, zu einer Abnahme der Zahl an Brønstedt-Säure-Zentren sowie der katalytischen Aktivität und Selektivität der Katalysatoren. Brønstedt-Säure-Zentren spielen also eine wesentliche Rolle für die Katalyseaktivität dieser Materialien. Bei einem anderen Experiment stellten wir durch Feststoffionenaustausch Fe/H-ZSM-5-Zeolithen unter Verwendung von Fe<sup>III</sup>Cl<sub>3</sub> her. Die frisch synthetisierten Materialien waren für die Methanaktivierung vollkommen inaktiv. Erst nach Umsetzung mit CO bei relativ hoher Temperatur waren sie etwas aktiv. Diese Materialien wa-

ren den durch Naßimprägnierung hergestellten hinsichtlich der Katalyseaktivität in jedem Fall unterlegen, und es konnte kein Naphthalin nachgewiesen werden.

Eisenoxidhaltige H-ZSM-5-Zeolithe sind geeignet, Methan mit Selektivitäten von mehr als 85% zu aromatischen Kohlenwasserstoffen umzusetzen. Die Aktivität basiert auf einer einzigartigen Balance zwischen der Bildung von Eisenclustern auf der Zeolithoberfläche und der Gegenwart einer ausreichenden Menge an Brønstedt-Säure-Zentren. Nicht geträgerte Eisenoxide werden industriell bereits zur Dehydrierung von Ethylbenzol zu Styrol unter Bedingungen verwendet werden, die den hier verwendeten ähneln.<sup>[15]</sup> Die XPS-Ergebnisse bestätigen, daß weder metallisches Eisen noch Eisencarbide am Katalysator entstehen, was insofern wichtig ist, als daß XP-spektroskopisch nachgewiesenes Mo<sub>2</sub>C bei einer ähnlichen Reaktion von CH<sub>4</sub> an Mo/H-ZSM-5-Katalysatoren die Methanaktivierung bedingen soll.<sup>[9, 10]</sup> Marczewski et al. haben gezeigt, daß Methan unter nichtoxidierenden Bedingungen mit einem Zwei-Stufen-Katalysesystem zu aromatischen Verbindungen umgesetzt werden kann.<sup>[16]</sup> Methan wurde an einem Mn/Na/SiO<sub>2</sub>-Katalysator (10% Mn, 3.4% Na) bei 800 °C zu Ethylen umgesetzt. Das gebildete Ethylen reagierte an einem H-ZSM-5-Katalysator bei 600 °C weiter zu Benzol und Toluol. Weitere Untersuchungen hinsichtlich des Mechanismus der Methanaktivierung in Abwesenheit von Sauerstoff und die Ausdehnung auf andere Übergangsmetalloxide wie Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und WO<sub>2</sub> werden derzeit durchgeführt.

### Experimentelles

Fe/H-ZSM-5-Katalysatoren wurden durch Imprägnieren von kommerziell erhältlichem H-ZSM-5 der PQ-Corp. (CBU 5020 E mit einem Si/Al-Verhältnis von 25:1) mit einer wäßrigen Eisen(III)-Nitrat-Lösung hergestellt. Die erhaltenen Materialien wurden bei 90 °C 14 h getrocknet und 5 h bei 500 °C calciniert. Die Reaktionen wurden in einem Aluminium-Durchflußreaktor (Innendurchmesser 6.4 mm) mit 1.0 g Katalysator durchgeführt. Um Gasphasenreaktionen so weit wie möglich zu vermeiden, wurde der Reaktor beiderseits des Katalysatorbetts mit Quarzstücken beschickt. Ein in einer kleineren Aluminiumröhre befindliches Thermoelement war an der Außenwand des Reaktors angebracht. Die Gase, N<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> (10% N<sub>2</sub>, ultra high purity (UHP)), O<sub>2</sub> (UHP), He (UHP) und CO (UHP) wurden von Matheson bezogen und ohne weitere Reinigung eingesetzt. Die Gasströme wurden mit Mass-Flow-Controllern (MKS, Modell 1159A) geregelt. Der Katalysator wurde unter O<sub>2</sub> (50 mL min<sup>-1</sup>) auf 500 °C aufgeheizt, 1 h calciniert und dann 30 min mit He (50 mL min<sup>-1</sup>) gespült. Die Reduktionen wurden bei 500 oder 700 °C mit CO (25 mL min<sup>-1</sup>) durchgeführt. Die GHSV (gas hour space velocity) betrug 800 h<sup>-1</sup>. Das eingesetzte Methangas enthielt 10% N<sub>2</sub>, das als innerer Standard für die Bestimmung des Methanumsatzes verwendet wurde. Anhand der Kohlenstoff-Massenbilanz konnte auch die Koksbildung während der Reaktion bestimmt werden. Demnach wurden bei der Methanaktivierung 5–10% Kohlenstoff zu Koks umgesetzt. Die erhaltenen Reaktionsmischungen wurden on-line-gaschromatographisch (HP 5890 A) unter Verwendung einer Chromosorb-W-AW-Säule mit 5% Bentone-34 und einer HayeSep-D-Säule analysiert. Alle Untersuchungen wurden bei Normaldruck durchgeführt. Die FT-IR-Spektren wurden auf einem Perkin-Elmer-2000-FT-IR-Spektrometer aufgenommen. Preßlinge der Substanzen (10–15 mg cm<sup>-2</sup>) wurden aus den pulverförmigen Katalysatoren hergestellt. Ein Preßling wurde auf einer Quarzhalterung festgestellt und in die IR-Zelle eingebracht. Die Zelle enthielt KBr-Fenster und besaß einen beheizbaren Aufsatz, in den der Preßling vor behandelt werden konnte. Die ESR-Spektren wurden auf einem Bruker-ESP300-Spektrometer (X-Band, ca. 9.5 GHz) aufgenommen. ESR-Spektren der aktiven Katalysatoren wurden mit einer speziell angefertigten Reaktoröhre aus Quarzglas aufgenommen, die einen Seitenarm für ESR-Messungen aufwies. Die XP-Spektren wurden auf einem Perkin-Elmer-5500-Spektrometer (PHI) aufgenommen. In einem Quarzglasreaktorsystem, das für In-situ-Messungen geeignet war, waren die Bedingungen, die auch bei den Katalyseexperimenten angewendet wurden, gut reproduzierbar.

Eingegangen am 17. März 1997 [Z 10254]

**Stichwörter:** Arene · Eisen · Heterogene Katalyse · Methanaktivierung · Zeolithe

[1] J. H. Lunsford, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1059; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 970.

[2] J. H. Lunsford, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1993**, *75*, 103.

- [3] S. C. Tsang, J. B. Claridge, M. L. H. Green, *Catal. Today* **1995**, *23*, 3.
- [4] M. Faraldo, M. Banares, J. A. Anderson, H. Hu, I. E. Wachs, J. L. G. Fierro, *J. Catal.* **1996**, *160*, 214; O. V. Krylov, *Catal. Today* **1993**, *18*, 209; N. D. Parkyns, C. I. Warburton, J. D. Wilson, *ibid.* **1993**, *18*, 385.
- [5] L. Wang, L. Tao, M. Xie, G. Xu, J. Huang, Y. Xu, *Catal. Lett.* **1993**, *21*, 25.
- [6] Y. Xu, S. Liu, L. Wang, M. Xie, X. Guo, *Catal. Lett.* **1995**, *30*, 135.
- [7] F. Solymosi, A. Erdohelyi, A. Szöke, *Catal. Lett.* **1995**, *32*, 43.
- [8] F. Solymosi, A. Szöke, J. Cserényi, *Catal. Lett.* **1996**, *39*, 157.
- [9] D. Wang, J. H. Lunsford, M. P. Rosyne, *Top. Catal.* **1996**, *3*, 289.
- [10] F. Solymosi, J. Cserényi, A. Szöke, T. Bánsági, A. Oszkó, *J. Catal.* **1997**, *165*, 150.
- [11] F. E. Mabbs, D. Collison, *Electron Paramagnetic Resonance of d Transition metal Compounds*, Elsevier, Amsterdam, **1992**.
- [12] D. Goldfarb, M. Bernardo, K. G. Strohmaier, D. E. W. Vaughan, H. Thomann, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 6344; B. D. McNicol, G. T. Pott, *J. Catal.* **1972**, *25*, 223; E. G. Derouane, M. Mestdagh, L. Vielvoye, *J. Catal.* **1974**, *33*, 169; P. Ratnasami, R. Kumar, *Catal. Today* **1991**, *9*, 328.
- [13] *Practical Surface Analysis by Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy* (Hrsg.: D. Briggs, M. P. Seah), Wiley, New York, **1983**; C. D. Wagner, W. M. Riggs, L. E. Davis, J. F. Moulden, G. E. Muilenburg, *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*, Perkin Elmer, Eden Prairie, MN, **1979**.
- [14] Temperaturabhängige ESR-Spektren zufolge stammen die Signale mit  $g = 2.06$  und 4.3 von unterschiedlichen Eisenspezies. Weiterhin verhalten sich beide ESR-Signale bei Verwendung unterschiedlicher Mikrowellenleistungen anders, und das Signal mit  $g = 2.06$  kann bei –196 °C leichter gesättigt werden als das mit  $g = 4.3$ . Das Verhalten des zuerst genannten Signals muß von kooperativen magnetischen Phänomenen bedingt werden, etwa ferro-antiferromagnetische und Dipol-Dipol-Wechselwirkungen.
- [15] E. H. Lee, *Catal. Rev.* **1973**, *8*, 285.
- [16] M. Marczewski, H. Marczewska, K. Mazowiecka, *React. Kinet. Catal. Lett.* **1995**, *54*, 81.

### Carbenkomplex-modifizierte Glycale – Synthese und Reaktivität\*\*

Karl Heinz Dötz,\* Richard Ehlenz und Daphne Paetsch\*

Elektrophile Carbenkomplexe des Fischer-Typs haben sich als vielseitige Reagenzien in der stereoselektiven Synthese erwiesen. Sie werden zu metall- und ligandzentrierten Cycloadditionen<sup>[1]</sup> wie der [3+2+1]-Carbenanellierung mit Alkinen<sup>[1a, b]</sup> und der Cyclopropanierung<sup>[1c, d]</sup> eingesetzt, dienen als Vorstufen für photochemisch erzeugte Ketenäquivalente<sup>[1e]</sup> und lassen sich zu metallorganischen Enolatanaloga deprotonieren, die für Aldol- und Michael-Additionen interessant sind.<sup>[1f, g]</sup> In der Zuckerchemie wurde das Synthesepotential metallorganischer Verbindungen bisher lediglich vereinzelt genutzt. Zur Umpolung des anomeren Zentrums werden fast ausnahmslos die Hauptgruppenmetalle Lithium und Zinn eingesetzt.

Glycosylkomplexe sind zwar auch von den Übergangsmetallen Mangan,<sup>[2a, b]</sup> Eisen<sup>[2c]</sup> und Cobalt<sup>[2d]</sup> bekannt, Syntheseanwendungen fanden aber bisher nur die Manganverbindungen, die – meist unter Hochdruckbedingungen – gelegentlich bei der Herstellung von C-Glycosiden<sup>[3]</sup> eingesetzt wurden. Wir versuchen, das anomere Zentrum in eine ausgeprägt elektrophile Metall-Carben-Struktur einzubauen,<sup>[4]</sup> die die Addition von Nucleophilen begünstigt und somit für einen neuen Zugang zu C- und

[\*] Prof. Dr. K. H. Dötz, Dr. R. Ehlenz, Dipl.-Chem. D. Paetsch  
Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität  
Gerhard-Domagk-Straße 1, D-53121 Bonn  
Telefax: Int. + 228/73-5813  
E-mail: doetz@snchemie1.chemie.uni-bonn.de

[\*\*] Metallorganisch modifizierte Zucker, 7. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Volkswagen-Stiftung, vom Fonds der Chemischen Industrie und vom „Graduiertenkolleg Spektroskopie isolierter und kondensierter Moleküle“ gefördert. – 6. Mitteilung: K. H. Dötz, W.-C. Haase, M. Klumpe, M. Nieger, *Chem. Commun.* **1997**, 1217–1218.