

der elektrochemischen und optischen Daten bei Verlängerung der Ketten und die Tatsache, daß eine Sättigung der effektiven Konjugation in den untersuchten Oligomeren noch nicht erreicht wurde, sind für uns ein Ansporn, höhere Oligomere bis hin zu 20–25meren zu synthetisieren.

Eingegangen am 24. Oktober 1997 [Z11078]

**Stichwörter:** Konjugation • Nanostrukturen • Leitfähige Materialien • Oligomere • Thienylenvinylene

- [1] a) D. Jones, M. Guerra, L. Favaretto, A. Modelli, M. Fabrizio, G. Distefano, *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 5761; b) P. Bäuerle, *Adv. Mater.* **1992**, *4*, 102; c) J. Guay, P. Kasai, A. Diaz, R. Wu, J. M. Tour, L. H. Dao, *Chem. Mater.* **1992**, *4*, 1097; d) E. E. Havinga, I. Rotte, E. W. Meijer, W. Ten Hoeve, H. Wynberg, *Synth. Met.* **1991**, *41*, 473; e) J. C. Horne, G. J. Blanchard, E. LeGoff, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 9551.
- [2] a) A. Aviram, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 5687; b) F. Effenberger, H. Schlosser, P. Bäuerle, S. Maier, H. Port, H. C. Wolf, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 274; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 281; c) J. Bonvoisin, J. P. Launay, C. Rovira, J. Veciana, *ibid.* **1994**, *106*, 2190 bzw. **1994**, *33*, 2106; d) M. Beley, S. Chodorowski-Kimmes, J. P. Collin, P. Lainé, J. P. Launay, J. P. Sauvage, *ibid.* **1994**, *106*, 1854 bzw. **1994**, *33*, 1775; e) F. Würthner, M. S. Vollmer, F. Effenberger, P. Emele, D. U. Meyer, H. Port, H. C. Wolf, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 8090.
- [3] P. Bäuerle, T. Fisher, B. Bidlingmeier, A. Stabel, J. Rabe, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 335; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 303.
- [4] J. S. Schumm, D. L. Pearson, J. M. Tour, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1445; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1360.
- [5] D. L. Pearson, J. M. Tour, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 1376.
- [6] J. Roncali, *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 173.
- [7] a) V. P. Rao, A. K.-Y. Jen, K. Y. Wong, K. J. Drost, *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 1747; b) V. P. Rao, Y. M. Cai, A. K.-Y. Jen, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 1689.
- [8] a) E. Elandaloussi, P. Frère, J. Roncali, P. Richomme, M. Jubault, A. Gorgues, *Adv. Mater.* **1995**, *7*, 390; b) E. Elandaloussi, P. Frère, J. Roncali, *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 6121.
- [9] G. Kossmehl, M. Härtel, G. Manecke, *Makromol. Chem.* **1970**, *131*, 15.
- [10] J. Nakayama, T. Fujimori, *Heterocycles* **1991**, *32*, 991.
- [11] a) E. Elandaloussi, P. Frère, J. Roncali, *Chem. Commun.* **1997**, 301; b) E. Elandaloussi, P. Frère, P. Richomme, J. Orduna, J. Garin, J. Roncali, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 10774.
- [12] J. E. McMurry, *Chem. Rev.* **1989**, *89*, 1513.
- [13] I. Jestin, P. Frère, N. Mercier, E. Levillain, J. Roncali, *J. Am. Chem. Soc.*, eingereicht.
- [14] a) M. Catellani, S. Luzzati, A. Musco, F. Speroni, *Synth. Met.* **1994**, *62*, 223; b) P. Blanchard, H. Brisset, B. Illien, A. Riou, J. Roncali, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 2401.
- [15] a) J. Heinze, J. Mortensen, K. Müllen, R. Schenk, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1987**, 701; b) R. Schenk, H. Gregorius, K. Meerholz, J. Heinze, K. Müllen, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 2634.
- [16] a) S. Yamada, S. Tokito, T. Tsuisui, S. Saito, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1987**, 1448; b) J. Barker, *Synth. Met.* **1989**, *32*, 43.
- [17] In mehreren Arbeiten wurde die Energiedifferenz aus dem ersten Auftreten einer Absorption bestimmt: a) Lit.<sup>[11]</sup>; b) R. D. McCullough, R. D. Lowe, M. Jayaraman, D. L. Anderson, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 904; c) T. A. Chen, R. Rieke, *Synth. Met.* **1993**, *60*, 175. Weil dieses Verfahren recht ungenau ist, extrapolierten wir die Absorptionskante gegen Null, obwohl die resultierenden Werte dann größer ausfallen.

## „In-situ“-NMR-Untersuchungen von Katalysator- und Produktproben heterogen-katalytischer Reaktionen, die unter realen Reaktionsbedingungen erhalten\*\*

James F. Haw,\* Patrick W. Goguen, Teng Xu, Timothy W. Skloss, Weiguo Song und Zhike Wang

In-situ-Untersuchungen von Reaktionsmechanismen sind in der heterogenen Katalyse von großer Bedeutung.<sup>[1]</sup> Eine der dafür erfolgreichsten Methoden ist die direkte MAS-NMR-Spektroskopie von Feststoffen (MAS = *magic angle spinning*).<sup>[2, 3]</sup> Leider unterscheiden sich die Reaktionsbedingungen bei den bekannten In-situ-NMR-Untersuchungen häufig in wesentlichen Aspekten von denen der tatsächlichen katalytischen Umsetzung. Katalysatoren werden kontinuierlich betrieben, wobei laufend Reaktanten zugeführt und flüchtige Produkte entfernt werden.<sup>[4]</sup> Die Kontaktzeiten zwischen Reaktanten und Katalysatoren betragen gewöhnlich einige Zehntelsekunden bis zu mehreren Sekunden. Bei den meisten In-situ-NMR-Experimenten werden dagegen verschlossene Probenröhrchen verwendet, und die Aufnahmezeit eines <sup>13</sup>C-NMR-Spektrums dauert normalerweise mehrere hundert Sekunden. Um die Diskrepanz in den Zeitskalen zu verringern, werden In-situ-NMR-Experimente üblicherweise bei Temperaturen durchgeführt, die 100–150 K unter denen der entsprechenden Reaktionen im Durchflußreaktor liegen. Es wurden viele Versuche unternommen, die Reaktionsbedingungen in den In-situ-NMR-Experimenten denen in den Durchflußreaktoren anzunähern,<sup>[5–9]</sup> irreversible Reaktionen, die in wenigen Sekunden oder kürzer ablaufen, konnten dabei aber noch nicht untersucht werden.

Wir berichten hier über einen neuen Ansatz zur NMR-spektroskopischen Untersuchung von heterogen-katalytischen Reaktionen, mit dem Informationen über den Katalysator und die Produkte nach realistischen Kontaktzeiten und unter den tatsächlich vorliegenden Reaktionsbedingungen erhalten werden können. Inspiriert hat uns ein Gerät zum schnellen Abbruch (Quenching) von Reaktionen in Lösung, das häufig bei spektroskopischen Untersuchungen Enzym-katalysierter Reaktionen verwendet wird.<sup>[10]</sup> Unser Puls-Quench-Katalysatorenreaktor (Abb. 1) weist alle Merkmale eines Standardmikroreaktors auf. So ist es möglich, kontinuierlich und/oder portionsweise Reaktanten zuzugeben und flüchtige Produkte gaschromatographisch zu analysieren. Das bedeutendste Merkmal ist eine Vorrichtung, mit der der über das Katalysatortbett führende Gasstrom schnell vom Reaktantstrom auf einen kryostatisch gekühlten Stickstoffstrom umgestellt werden kann, wodurch der Katalysator sehr schnell abgekühlt werden kann. Dies ist durch Rechner-gesteuerte

[\*] Prof. J. F. Haw, P. W. Goguen, Dr. T. Xu, Dr. T. W. Skloss, W. Song, Z. Wang  
The Laboratory for Magnetic Resonance and Molecular Science  
Department of Chemistry  
Texas A&M University  
College Station, TX 77843 (USA)  
Fax: (+1) 409-845-7638  
E-mail: haw@chemvx.tamu.edu

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation unterstützt (CHE-9528959).

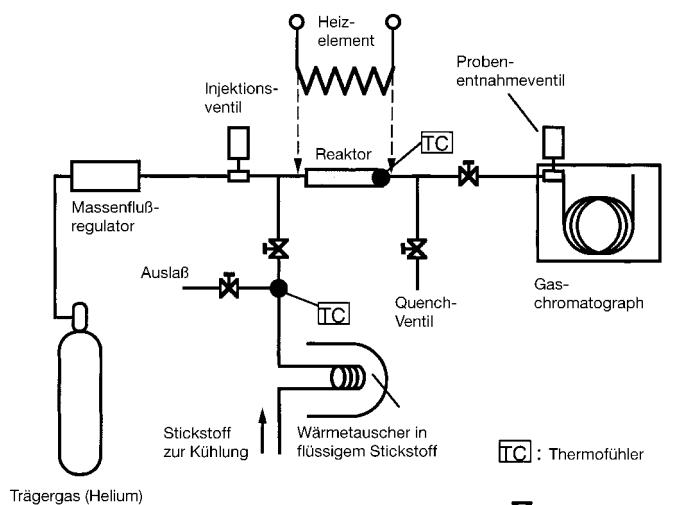


Abb. 1. Schematisch dargestellter Puls-Quench-Reaktor zur Herstellung von NMR-Proben unter realen Reaktionsbedingungen. Die graue Fläche im Reaktor entspricht dem Katalysatorbett. Alle Ventile und das Heizelement werden von einem Computer gesteuert.

pneumatische Hochgeschwindigkeitsventile möglich. Die Temperatur des Katalysators wird mit einem schnell reagierenden Thermoführer bestimmt, der im mechanischen Kontakt mit den Zeolithkörnern am produktseitigen Ende des Katalysatorbetts ist. In den ersten 170 ms nach dem Quenching kühlt sich der Katalysator um 150 K ab, und nach einer oder etwas weniger als einer Sekunde weist er Raumtemperatur auf. Unsere Erfahrungen zeigen, daß die Zeitauflösung der In-situ-Experimente mit dem Puls-Quench-Reaktor  $\leq 200$  ms ist.

Abbildung 2 zeigt die Ergebnisse der Reaktionen von Aceton mit dem sauren Katalysator HZSM-5. Diese Reak-

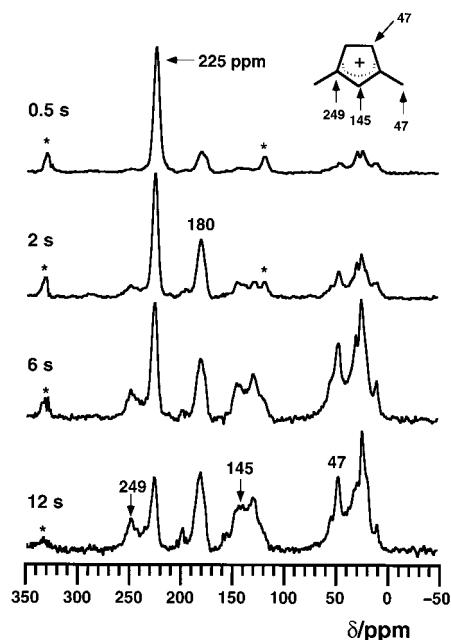


Abb. 2.  $^{13}\text{C}$ -MAS-NMR-Spektren der Reaktionen von  $(2-^{13}\text{C})\text{Aceton}$  an HZSM-5-Zeolith im Heliumstrom. Jedes Spektrum wurde von Proben erhalten, bei denen Aceton an frisch aktiviertem Katalysator unter den jeweils angegebenen Reaktionszeiten bei 623 K umgesetzt und das Katalysatorbett dann auf 298 K abgekühlt wurde. Die Spektren wurden bei 77 K aufgenommen. \* = Rotationsseitenbanden.

tion untersuchten wir bereits mit konventionellen In-situ-NMR-Experimenten in verschlossenen Proberöhrchen bei niedrigeren Temperaturen.<sup>[11]</sup> Im Puls-Quench-Reaktor setzten wir  $(2-^{13}\text{C})\text{Aceton}$  ( $20.6 \mu\text{L}$ , zwei Moleküle pro Säurezentrum) bei 623 K an aktiviertem HZSM-5 um, wobei die flüchtigen Produkte im Heliumstrom kontinuierlich entfernt wurden. Bei der Herstellung der Proben (siehe *Experimentelles*) wurden vor dem Quench Reaktionszeiten zwischen 500 ms und 12 s eingehalten. Aceton ( $\delta = 225$ , CO) reagiert in einer Aldolkondensation zu 4-Hydroxy-4-methylpentan-2-on (gaschromatographisch im Produktstrom nachgewiesen) das am Zeolith zu 4-Methylpent-3-en-2-on dehydratisiert wird. Bei der thermischen Umwandlung von zwei Acetonmolekülen entstehen Essigsäure ( $\delta = 180$ , COOH) und Isobuten (gaschromatographisch nachgewiesen). Oligomerisierungen, Isomerisierungen und thermische Spaltungen von Kohlenwasserstoffen, die aus Isobuten entstehen, liefern weitere Produkte, die zusätzliche Signale im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum (Abb. 2) und im Gaschromatogramm ergeben. Beim Vergleich der in Abbildung 2 gezeigten NMR-Spektren mit denen, die bei konventionellen In-situ-NMR-Untersuchungen dieser Reaktion erhalten wurden, stellten wir fest, daß weder Aceton noch andere flüchtige Verbindungen beim Überführen der Probe vom Reaktor in den MAS-NMR-Rotor verlorengehen.

Nach Reaktionszeiten zwischen 2 und 12 s sind  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signale bei  $\delta = 249$ , 145 (teilweise überlappt) und 47 zu erkennen, was das Vorhandensein alkylsubstituierter Cyclopentadienylcarbeniumionen belegt; das in Abbildung 2 gezeigte 1,3-Dimethylcyclopentenylkation ist ein Beispiel für diese sehr stabilen Carbeniumionen. Sie konnten bereits früher bei einer In-situ-NMR-Untersuchung der Propen-Oligomerisierung nachgewiesen werden,<sup>[12]</sup> nicht jedoch bei konventionellen In-situ-NMR-Untersuchungen der Reaktionen von Aceton.

Die von uns vorgestellte, sehr hilfreiche experimentelle Anordnung ermöglicht es, Mechanismen heterogen katalysierter Reaktionen zu untersuchen. Im Puls-Quench-Reaktor können Proben für NMR-Untersuchungen unter Bedingungen hergestellt werden, die denen der Umsetzungen in Mikroreaktoren entsprechen. Besonders nützlich ist, daß mit unseren „In-situ“-NMR-Untersuchungen nun Reaktionen bei wesentlich höheren Temperaturen verfolgt und flüchtige Produkte kontinuierlich vom Katalysator entfernt werden können. Zum ersten Mal konnten Produkte irreversibler Reaktionen an Zeolithen NMR-spektroskopisch untersucht werden, die nach Zeitspannen, die kürzer als die typischen Kontaktzeiten am Katalysator sind, gebildet wurden.

## Experimentelles

Der Katalysator wurde aus einem Zeolithpulver ( $\text{Si}/\text{Al} = 19$ ) mit der minimal nötigen Menge an Aluminiumoxid-Binder (typischerweise 30 Gew.-%) hergestellt und zu Körnern mit einem Durchmesser von 1 mm extrudiert. 0.25 g (Trockengewicht) Katalysator wurden so in ein Stahlrohr (7.5 mm innerer und 10 mm äußerer Durchmesser) gepackt, daß ein 8 mm langes Katalysatorbett entstand. Das Stahlrohr wurde entlang der Gesamtlänge von 5.5 cm mit einem Heizband auf die gewünschte Temperatur aufgeheizt, und der Katalysator wurde im Puls-Quench-Reaktor im

Heliumstrom kurz vor der Reaktion aktiviert. Das Katalysatorbett wurde unmittelbar nach dem Quench isoliert und in einer Glovebox in einen MAS-NMR-Rotor überführt, der dort bei Raumtemperatur verschlossen wurde. Zu keiner Zeit war die Probe der Atmosphäre ausgesetzt. Festkörper-<sup>13</sup>C-NMR-Spektren wurden bei 75.4 MHz mit Kreuzpolarisation auf einem Chemagnets-CMX-300-Spektrometer gemessen.

Eingegangen am 28. Oktober 1997 [Z11090]

**Stichwörter:** Carbokationen • Heterogene Katalyse • Mikroreaktoren • NMR-Spektroskopie • Zeolith

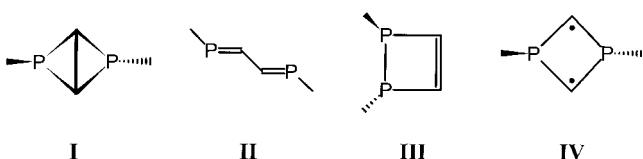
- [1] National Research Council, *Catalysis Looks to the Future*, National Academy Press, Washington, DC, 1992.
- [2] J. F. Haw in *NMR Techniques in Catalysis* (Hrsg.: A. Bell, A. Pines), Marcel Dekker, New York, 1994.
- [3] J. F. Haw, J. B. Nicholas, T. Xu, L. W. Beck, D. B. Ferguson, *Acc. Chem. Res.* **1996**, 29, 259–267.
- [4] B. C. Gates, *Catalytic Chemistry*, Wiley, New York, 1992.
- [5] P. W. Goguen, J. F. Haw, *J. Catal.* **1996**, 161, 870–872.
- [6] M. Hunger, T. Horvath, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 1423–1424.
- [7] H. Ernst, D. Freude, T. Mildner, *Chem. Phys. Lett.* **1994**, 229, 291–296.
- [8] D. B. Ferguson, J. F. Haw, *Anal. Chem.* **1995**, 67, 3342–3348.
- [9] T. Mildner, H. Ernst, D. Freude, W. F. Hölderich, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 4258–4262.
- [10] R. C. Bray, *Biochem. J.* **1961**, 81, 189–193.
- [11] T. Xu, E. J. Munson, J. F. Haw, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 1962–1972.
- [12] J. F. Haw, B. R. Richardson, I. S. Oshiro, N. L. Lazo, J. A. Speed, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 2052–2058.

## Valenzisomerisierung im Festkörper: vom 1,3-Diphosphacyclobutan-2,4-diyl zum 1,2-Dihydro-1,2-diphosphet<sup>\*\*</sup>

Olaf Schmidt, André Fuchs, Dietrich Gudat, Martin Nieger, Wilfried Hoffbauer, Edgar Niecke\* und Wolfgang W. Schoeller\*

Professor Achim Müller zum 60. Geburtstag gewidmet

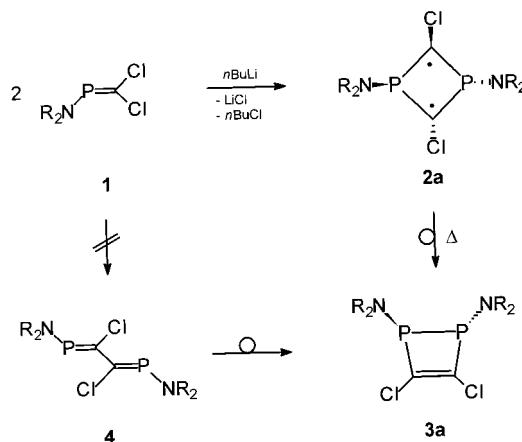
Viergliedrige  $P_2C_2R_4$ -Heterocyclen sind als Synthesebausteine sowohl für die Organophosphor- als auch für die Organometallchemie von großem Interesse.<sup>[1]</sup> Unter den bisher beschriebenen Valenzisomeren dieses Typs – 2,4-Diphosphacyclobutan **I**, 1,4-Diphosphabutadien **II** und 1,2-Dihydro-1,2-diphosphet **III** – weist das bicyclische System die geringste und das 1,2-Diphosphet die größte Stabilität auf.<sup>[2]</sup> Folgerichtig verläuft der bedeutendste Syntheseweg zu **III**



über die Valenzisomerisierung von 1,4-Diphosphabutadien.<sup>[3]</sup>

Kürzlich gelang uns der Nachweis eines diradikalischen 1,3-Diphosphacyclobutan-2,4-diyls vom Typ **IV**, das ein weiteres Valenzisomer zu **I**–**III** ist.<sup>[4]</sup> Obwohl Verbindungen des Typs **IV** weniger stabil sind als die des Typs **I**, sind sie existenzfähig und isolierbar, da die Isomerisierung zu **I** über die Bildung einer transanularen C-C-Bindung nach den Woodward-Hoffmann-Regeln verboten ist. Um mehr Einsicht in die Chemie derartiger Diradikale zu erhalten, waren Untersuchungen mit an den Phosphorzentren aminosubstituierten Derivaten von Interesse, die infolge einer erhöhten Inversionsbarriere an den Phosphorzentren und der damit verbundenen Schwächung der Elektronendelokalisierung im  $P_2C_4$ -Cyclus einen stärker ausgeprägten Diradikalcharakter aufweisen sollten. Wir berichten hier über die Synthese eines 1,3-Diamino-1,3-diphosphacyclobutan-2,4-diyls und dessen Valenzisomerisierung im Festkörper zu einem 1,2-Dihydro-1,2-diphosphet, für die nach theoretischen Untersuchungen ein über eine Phosphanylcarben-Zwischenstufe verlaufender Reaktionsmechanismus vorgeschlagen wird.

Die Umsetzung des Amino(dichlormethylen)phosphans  $R_2NP=CCl_2$  **1** ( $R_2N = 2,2,6,6\text{-Me}_4C_5H_6N$ )<sup>[5]</sup> mit  $tBuLi$  (0.5 Äquiv.) unter Bedingungen, die den bei der Herstellung von  $[(2,4,6-tBu_3C_6H_2)PC(Cl)]_2$  **2b**<sup>[4]</sup> verwendeten ähnelten ( $-110^\circ\text{C}$ , THF, 4 h Rühren bei  $-80^\circ\text{C}$ ), führte zur Bildung eines tiefvioletten Niederschlags, der nach Filtration bei  $-80^\circ\text{C}$  in 70 % Ausbeute isoliert wurde (Schema 1).<sup>[6]</sup>



( $R_2N = 2,2,6,6\text{-Me}_4C_5H_6N$ )

Schema 1. Synthese von **3a**.

Durch Umkristallisieren aus Toluol bei  $-30^\circ\text{C}$  entstanden farblose Kristalle, mit deren Lösungen MS- ( $m/z$  436,  $C_{20}H_{36}Cl_2N_2P_2$ ) und <sup>31</sup>P-NMR-Spektren ( $\delta = 174\text{ (s)}$ ) erhalten wurden, die mit der erwarteten Konstitution des 1,3-Diamino-1,3-diphosphacyclobutan-2,4-diyls **2a** in Einklang waren. Im

[\*] Prof. Dr. E. Niecke, Dipl.-Chem. O. Schmidt, Dr. A. Fuchs, Priv.-Doz. Dr. D. Gudat, Dr. M. Nieger, Dr. W. Hoffbauer Institut für Anorganische Chemie der Universität D-53121 Bonn  
Fax: (+49) 228-735327

Prof. Dr. W. W. Schoeller  
Fakultät für Chemie der Universität Bielefeld.

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SFB 334) und vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert.