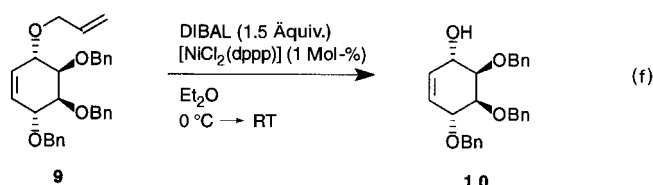


dären Allylalkohols **10** in 93 % Ausbeute abgespalten [Gl. (f)]. Dagegen trat bei den (Z)-4-Benzoyloxy-2-butenyl-



prenyl- und -benzylethern **7b** bzw. **7c** unter diesen Bedingungen keine Reaktion ein (Tabelle 3).

Das beschriebene Verfahren, das auf einer Nickel-katalysierten Hydroaluminierungs-Eliminierungs-Reaktion beruht, ermöglicht also die selektive Desallylierung unterschiedlicher Allylether. Wegen seiner einfachen Durchführbarkeit und Chemo-selektivität kann es die Möglichkeiten für den Einsatz der Allylethergruppe zum Schutz vieler Hydroxyverbindungen erweitern.

Experimentelles

Zu einer gerührten Lösung von **1a** (100 mg, 0.6 mmol) und $[\text{NiCl}_2(\text{dppp})]$ (3 mg, 6 μmol) in Et_2O (2 mL) wurde bei 0 °C unter Argon tropfenweise DIBAL (1.5 M in Toluol, 600 μL , 0.9 mmol) gegeben. Nach 5 min Rühren wurde die Mischung auf Raumtemperatur erwärmt und 2 h gerührt. Dann wurde mit 3 mL Et_2O verdünnt, die Reaktion durch Zugabe von 600 μL H_2O gestoppt, 1 h gerührt, anschließend über MgSO_4 getrocknet und durch Kieselgur (Celite) filtriert. Entfernen des Lösungsmittels bei vermindertem Druck und Chromatographie des Rohprodukts an Kieselgel (3 g, Et_2O /Hexan 1/4 [v/v]) lieferte reines **2a** (68 mg, 90 %).

Eingegangen am 26. September 1997 [Z10975]

Stichwörter: Allylether • Aluminium • Nickel • Schutzgruppen • Spaltungsreaktionen

Das erste delokalisierte Phosphol mit planar dreifach koordiniertem Phosphoratom: 1-[Bis(trimethylsilyl)methyl]-3,5-bis(trimethylsilyl)-1,2,4-triphosphol

F. Geoffrey N. Cloke, Peter B. Hitchcock, Philip Hunnable, John F. Nixon,* László Nyulászi,* Edgar Niecke* und Vera Thelen

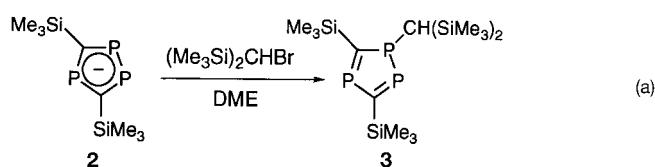
Die allgemein akzeptierte Ansicht, Phosphole seien nicht aromatisch,^[1,2] muß nun im Lichte des ersten, im folgenden vorgestellten vollständig delokalisierten 1,2,4-Triphosphols mit planar dreifach koordiniertem Phosphoratom revidiert werden. Theoretische Betrachtungen sagen für ein planares Phosphol eine starke Aromatizität voraus^[3,4] und daß die Planarität durch teilweisen^[5,6] oder vollständigen Ersatz^[6–8] von CH-Gruppen durch zweifach koordinierte Phosphoratom im fünfgliedrigen Phospholring erreicht werden kann. Sowohl die Winkelsumme (342°)^[9] als auch das komplexchemische Verhalten^[10,11] des kürzlich beschriebenen 1-[Bis(trimethylsilyl)methyl]-3,5-di-*tert*-butyl-1,2,4-triphosphols **1** zeigen tatsächlich die erwartete Zunahme der Planarität am dreifach koordinierten Phosphoratom und die größere Aromatizität des Ringsystems. Ebenso hat die Einführung sterisch anspruchsvoller Substituenten^[12–15] am dreifach koordinierten Phosphoratom charakteristische Veränderungen im Photoelektronenspektrum^[16] und in der chemischen Reaktivität^[15] zur Folge, was sich darin zeigte, daß **1** das erste Phosphol ist, das eine elektrophile Substitution eingeht. Die von Schmidpeter et al. beschriebenen Phosphole mit einer elektronenziehenden Gruppe^[17,18] wiesen NMR-spektroskopische Eigenschaften^[17] oder Strukturmerkmale (Winkelsumme am dreifach koordinierten Phosphoratom: 338°),^[18] die mit einer Abflachung der Phosphorpyramide übereinstimmen. Allerdings wurde bislang keine zur vollständigen Aromatizität führende völlige Einebnung des Phosphols erreicht.

Durch Umsetzung des kürzlich beschriebenen^[19] 3,5-Bis(trimethylsilyl)-1,2,4-triphospholid-Anions **2** mit $(\text{SiMe}_3)_2\text{CHBr}$ in 1,2-Dimethoxyethan (DME) ist das gelbe 1-[Bis(trimethylsilyl)methyl]-3,5-bis(trimethylsilyl)-1,2,4-triphosphol **3** leicht zu erhalten [Gl. (a)]. Wie anzunehmen war, zeigt **3** im Massenspektrum bei m/z 422 den Molekülpeak, im ^1H -NMR-Spektrum die erwarteten vier Signale und im ^{29}Si -NMR-Spektrum drei Signale im Verhältnis 2:1:1. Allerdings unter-

- [1] Neuere Übersicht: F. Guibe, *Tetrahedron* **1997**, 53, 13509–13556.
- [2] Monographien: a) T. W. Greene, P. G. M. Wuts, *Protective Groups in Organic Synthesis*, 2. Aufl., Wiley, New York, **1991**; b) P. J. Kocienski, *Protective Groups*, Thieme, Stuttgart, **1994**.
- [3] H. M. Colquhoun, J. Holton, D. J. Thompson, M. V. Twigg, *New Pathways for Organic Synthesis*, Plenum, New York, **1988**.
- [4] K. Fischer, K. Jonas, P. Misbach, R. Stabba, G. Wilke, *Angew. Chem.* **1973**, 85, 1002–1012; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1973**, 12, 943–1026.
- [5] Über die Nickel-katalysierte reduktive Spaltung cyclischer Allylether mit DIBAL wurde bereits berichtet: M. Lautens, P. Chin, S. Ma, T. Rovis, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 532–533.
- [6] ^1H -NMR-Spektrum von Propen (60 MHz, CCl_4): δ = 5.73 (m, 1H), 4.97 (m, 1H), 4.88 (m, 1H), 1.72 (dt, 3H); A. A. Bothner-By, C. Naar-Colin, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, 83, 231–236.
- [7] J. Eisch in *Comprehensive Organic Synthesis*, Vol. 8 (Hrsg.: B. M. Trost, I. Fleming), Pergamon, Oxford, **1991**, S. 733–761.
- [8] Übersicht: E. Winterfeldt, *Synthesis* **1975**, 617–630.
- [9] Beispiele unserer Arbeiten: a) S. Takano, M. Akiyama, S. Sato, K. Ogasawara, *Chem. Lett.* **1983**, 1593–1596; b) S. Takano, M. Akiyama, K. Ogasawara, *Heterocycles* **1983**, 20, 2237–2238; c) S. Takano, M. Akiyama, K. Ogasawara, *Chem. Pharm. Bull.* **1984**, 32, 791–794; d) S. Takano, A. Kurotaki, Y. Sekiguchi, S. Satoh, M. Hirama, K. Ogasawara, *Synthesis* **1986**, 811–817; e) S. Takano, S. Satoh, K. Ogasawara, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1988**, 59–60.
- [10] Toluol kann statt Et_2O verwendet werden. Allerdings verliert eine Lösung von DIBAL und $[\text{NiCl}_2(\text{dppp})]$ in Toluol auch bei –20 °C innerhalb einer Woche ihre Wirksamkeit.

[*] J. F. Nixon, F. G. N. Cloke, P. B. Hitchcock, P. Hunnable
School of Chemistry, Physics and Environmental Sciences
University of Sussex
Brighton, Sussex, BN1 9QJ (Großbritannien)
Fax: (+44) 1273-677196
E-mail: j.nixon@sussex.ac.uk
L. Nyulászi
Department of Inorganic Chemistry
Technical University of Budapest
H-1521 Budapest, Gellert ter 4 (Ungarn)
E. Niecke, V. Thelen
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
Gerhard-Domagk-Straße 1, D-53121 Bonn
Fax: (+49) 228-73-5327

[**] Diese Arbeit wurde vom EPSRC, vom British Council und vom DAAD, von der Royal Society sowie von OTKA (T014555) gefördert.



scheidet sich das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **3** völlig von dem des analogen 1,2,4-Triphosphols **1**.^[9] Während dieses das erwartete Muster weit auseinanderliegender Linien eines AMX-Spinsystems zeigt, wobei A für das an ein zweifach koordiniertes Phosphoratom M gebundene dreifach koordinierte Phosphoratom steht und X das andere zweifach koordinierte Phosphoratom ist, ist im Spektrum von **3** das Signal des Phosphoratoms A signifikant verschoben, so daß es mit dem des benachbarten zweifach koordinierten Phosphoratoms fast überlappt. Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **3** kann daher am besten als ein ABX-Spinsystem beschrieben und interpretiert werden.

Besonders bemerkenswert ist die Übereinstimmung der chemischen Verschiebung der beiden benachbarten, nicht-äquivalenten drei- bzw. zweifach koordinierten Phosphoratom von **3**, die unseres Wissens in dieser Form bisher nicht beobachtet wurde. Die Unterschiede in den chemischen Verschiebungen von **1** und **3** spiegeln offensichtlich den Einfluß des signifikant im Ringsystem von **3** delokalisierten freien Elektronenpaares des dreifach koordinierten Phosphors wider (siehe unten).

Es war möglich, für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle von **3** zu erhalten (Abb. 1).^[28] Aus der Struktur lassen sich einige wichtige Informationen entnehmen: Der

phosphol **4**^[15] ab. Interessanterweise ist an der kürzesten P-C-Bindung in **3**, P1-C1 (1.684(7) Å), das dreifach koordinierte Phosphoratom P1 beteiligt. Sie ist signifikant kürzer als die Bindungen P2-C2 (1.745(7) Å), P3-C2 (1.715(7) Å) oder P3-C1 (1.743(7) Å), an denen die zweifach koordinierten Phosphoratom beteiligt sind. Die entsprechenden Werte von **1** betragen 1.734(4), 1.718(4), 1.763(4) und 1.720(3) Å. Die P1-C1-Bindungslänge ist von gleicher Größenordnung wie in Bis(methylen)phosphoranen, z. B. in $\text{Ph}_2\text{CP}(2,4,6\text{-MeC}_6\text{H}_2)\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ mit 1.661 und 1.674 Å.^[21]

Die beobachteten Bindungslängen im Triphospholring **3** sind ebenfalls im Einklang mit einem Beitrag einer (kanonischen) Phosphandiylmethylphosphoran-Einheit, wie sie von Schmidpeter et al. zusätzlich zu einer lokalisierten C=P-Bindung diskutiert wird.^[18] Die Aromatizitätsindizes, die für **3** größer sind als für andere fünfgliedrige Heterocyclen (siehe unten), stimmen ebenfalls mit einer Beschreibung überein, die sich eines Formalismus bedient, der sowohl die herkömmliche Resonanzstruktur (1,3-Diphosphabutadien und das freie Elektronenpaar des dreifach koordinierten Phosphoratoms) als auch die Beschreibung mit einer Bis(methylen)phosphoran-Einheit einbezieht.

Um die Planarität am dreifach koordinierten Phosphoratom in **3** besser zu verstehen, wurden Ab-initio-Rechnungen durchgeführt.^[22] Während für **1** auf dem HF/3-21*-Niveau keine planare Struktur erhalten wurde,^[23] führte die Geometrieoptimierung von **3** zu einer solchen, selbst wenn von einer nicht-planaren Anfangsgeometrie ausgegangen wurde. Die optimierten Bindungslängen von **3** stimmen sehr gut mit den röntgenstrukturanalytisch erhaltenen Werten überein (Tabelle 1). Dies zeigt, daß die Planarität von **3** wohl kaum auf Wechselwirkungen im Festkörper zurückgeführt werden kann. Die berechnete Struktur und die bei vorgegebener Planarität auf dem gleichen Niveau (mit einer imaginären

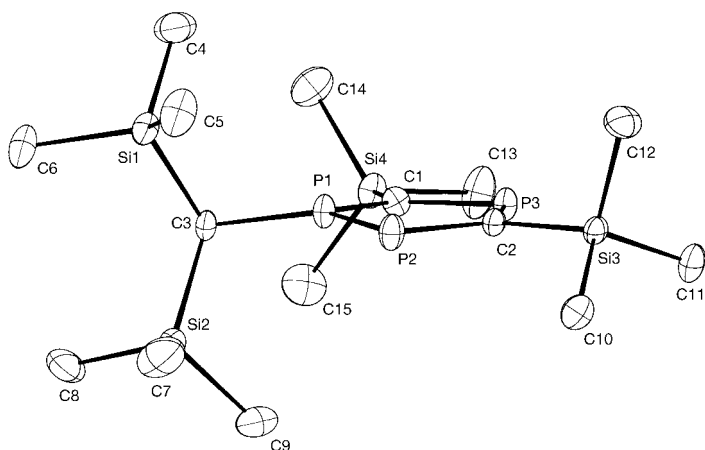


Abb. 1. Molekülstruktur von **3**. Wichtige Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: P1-C1 1.684(7), P1-C3 1.811(6), P1-P2 2.056(3), P2-C2 1.745(7), P3-C2 1.715(7), P3-C1 1.743(7); C1-P1-C3 125.1(4), C1-P1-P2 110.5(3), C3-P1-P2 123.1(3), C2-P2-P1 92.3(2), C2-P3-C1 103.8(3).

bedeutendste Aspekt ist die Planarität des fünfgliedrigen 1,2,4-Triphosphol-Ringsystems mit einer Winkelsumme am dreifach koordinierten Phosphoratom von 358.7°. Dieser Wert setzt sich deutlich von den bisher bekannten Werten von 342.3 für das analoge 3,5-Di-*tert*-butyltriphosphol **1**,^[9] von 302.7° für 1-Benzylphosphol^[20] und von 331.7° für das kürzlich beschriebene 2,4,6-Tri-*tert*-butylphenyl-3-methyl-

Tabelle 1. Ausgewählte Bindungslängen [Å] in **3** (Kristallstruktur sowie Ab-initio-Rechnungen mit dem H-substituierten 1,2,4-Triphospholring) und in der unter Vorgabe der Planarität optimierten Struktur von unsubstituiertem 1,2,4-Triphosphol.

	im Kristall	ber. (HF/3-21G*)	planar H-substituiert
P1-P2	2.056	2.054	2.061
P2-C2	1.745	1.739	1.717
C2-P3	1.715	1.725	1.735
P3-C1	1.743	1.750	1.722
C1-P1	1.684	1.692	1.692

Schwingung) berechnete Struktur des unsubstituierten 1,2,4-Triphosphols sind sehr ähnlich, und es ist bemerkenswert, daß Silylsubstituenten die benachbarten Bindungen verlängern, während Alkylsubstituenten sie verkürzen.

Die erhaltene Struktur ist nicht nur völlig planar, sondern auch aromatisch, was in Übereinstimmung steht mit vorherigen Schlußfolgerungen aus den theoretischen Untersuchungen planarer Phosphole.^[3-8] Der Bird-Aromatizitätsindex^[24] von **3** beträgt 84 und ist damit bedeutend größer als der auf dem HF/3-21G*-Niveau berechnete Wert von 46 für nicht-planare Phosphole und der aus der Röntgenstrukturanalyse

von 1-Benzylphosphol^[25] erhaltene Wert von 35.5 sowie als die Werte von 56 für **1** und 56.5 für **4**. Die π -Donoreigenschaft des planaren dreifach koordinierten Phosphoratoms in **3** wird gleichfalls im Bond-shortening-Index^[26] von 60 deutlich (vgl. 67 für Benzol,^[26] 68 für Pentaphosphol P_5H ,^[7] 57 für Thiophen^[7] und 50 für nichtplanares Phosphol sowie für **1**), was schon in früheren theoretischen Untersuchungen^[4, 27] vorhergesagt wurde. Der Trimethylsilylsubstituent wirkt als π -Elektronen-Acceptor wie auch die BH_2 -Gruppe. Diese verringert die Inversionsbarriere sowohl von Phosphol^[4] als auch von 1,3,4-Triphosphol,^[5] wenn sie an die 2- oder die 5-Position dieser Ringe gebunden ist. Wahrscheinlich wird die durch den Substituenten verursachte Abnahme der π -Elektronendichte durch den zunehmenden Beitrag des freien Elektronenpaares am dreifach koordinierten Phosphoratom ausgeglichen, was nur durch eine stärkere Abflachung der Phosphorpyramide erreicht werden kann.

Um den elektronischen Einfluß der verschiedenen Substituenten am Phosphorring nachzuahmen, wurden Rechnungen mit einem Methylsubstituenten in 1-Position und Silylsubstituenten in 3- und 5-Stellung durchgeführt. Für 1-Methyl-3-silyl-1,2,4-triphosphol und 1-Methyl-5-silyl-1,2,4-triphosphol wurden Inversionsbarrieren von 1.92 bzw. 1.89 kcal mol⁻¹ erhalten, die damit ca. 1 kcal mol⁻¹ kleiner sind als die von 1-Methyl-1,2,4-triphosphol (2.77 kcal mol⁻¹; alle Rechnungen auf dem MP2/6-31G*-Niveau). Für 1-Methyl-3,5-disilyl-1,2,4-triphosphol ergibt sich eine weitere Abnahme der Inversionsbarriere, doch wurde eine völlige Planarität nicht erreicht. Diese Ergebnisse deuten darauf hin, daß der Einfluß der Silylsubstituenten allein nicht ausreicht, um die planare Struktur zu stabilisieren. Für 2,5-Diboryl-1,3,4-triphosphol wurde ebenfalls keine Planarität gefunden (MP2/6-31G*-Niveau).^[5]

Es konnte gezeigt werden, daß die Bis(trimethylsilyl)methyl-Gruppe den *tert*-Butyl-substituierten Triphosphorring abflacht.^[22] Dieser Effekt kann einmal der erwarteten Elektronendonator-Wirkung der Bis(trimethylsilyl)methyl-Gruppe zugeschrieben werden und zum anderen der sterischen Abstoßung der beiden Trimethylsilyl-Gruppen, die über- bzw. unterhalb der Ringebene liegen. Zur Untersuchung dieses Einflusses wurde die Struktur von 1-[Bis(silyl)methyl]-3,5-disilyl-1,2,4-triphosphol ebenfalls optimiert. Sie ist nicht planar: Die Winkelsumme am dreifach koordinierten Phosphoratom beträgt 324.3°. Dagegen ergab die Optimierung von 1-[Bis(trimethylsilyl)methyl]-3,5-disilyl-1,2,4-triphosphol eine planare Struktur, was zeigt, daß der sterische Anspruch des Substituenten in 1-Stellung des Phosphorlings einen erheblichen Einfluß auf die Einebnung des Ringes hat.

Das 1,2,4-Triphosphol **3** ist die erste neutrale Fünfringverbindung mit dreifach koordiniertem Phosphoratom, die völlig planar und gemäß den zur Verfügung stehenden Daten diejenige mit der größten Aromatizität aller bekannten neutralen fünfgliedrigen Phosphorheterocyclen ist. Dieses neue planare Triphosphol wird wahrscheinlich aromatische Reaktivität aufweisen und z. B. η^5 -Übergangsmetallkomplexe bilden. Eine Analyse der Faktoren, die zur Planarität des Ringes führen, zeigt, daß sowohl der Einfluß des zweifach koordinierten Phosphoratoms innerhalb des Ringes als auch der der π -Elektronen-Acceptoren, die an den Ring gebunden

sind, und der Einfluß sterisch anspruchsvoller Gruppen am dreifach koordinierten Phosphoratom berücksichtigt werden sollten.^[23]

Experimentelles

Eine Lösung von **2** (0.65 g, 2.5 mmol) in DME (10 mL) wurde auf -78°C gekühlt. Dazu wurde $(\text{SiMe}_3)_2\text{CHBr}$ (0.7 mL, 2.6 mmol) gegeben. Die Lösung wurde langsam auf Raumtemperatur erwärmt und 24 h gerührt. Die flüchtigen Bestandteile wurden im Vakuum entfernt. Das Produkt wurde mit Hexan extrahiert (30 mL), säulenchromatographisch mit Hexan als Eluens gereinigt und aus Heptan umkristallisiert. Die erhaltenen gelben Kristalle von **3** waren für die Kristallstrukturanalyse geeignet. Ausbeute: 54 % nach der Reinigung. $^1\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (121.5 MHz, C_6D_6): $\delta = 288.3$ (dd, $^2J(\text{P}_X\text{-P}_A) = 14.3$, $^2J(\text{P}_X\text{-P}_B) = 11.5$ Hz; P_X), 180 (dd, $^1J(\text{P}_B\text{-P}_A) = 571.2$ Hz; P_B), 179 (dd; P_A); ^1H -NMR (300 MHz, C_6D_6): $\delta = 2.24$ (dd, $^2J(\text{H-P}_A) = 8.5$, $^3J(\text{H-P}_B) = 1.1$ Hz; $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CH}$), 0.55 (s; $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 0.46 (s; $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 0.07 (s; $\text{CH}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2$); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75.5 MHz, C_6D_6): $\delta = 180.2$ (ddd, $^1J(\text{C-P}_X) = 86.4$, $^1J(\text{C-P}_B) = 52.6$, $^2J(\text{C-P}_A) = 22.8$ Hz; P_BCP_X), 153.4 (ddd, $^1J(\text{C-P}_X) = 95.5$, $^1J(\text{C-P}_A) = 32.4$, $^2J(\text{C-P}_B) = 25.3$ Hz; P_ACP_X), 22.1 (ddd, $^1J(\text{C-P}_A) = 31.1$, $^2J(\text{C-P}_B) = 17.6$, $^2J(\text{C-P}_X) = 5.7$ Hz; $\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$), 3.3 (br. d; $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 2.9 (m; $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 0.8 (br. s; $\text{CH}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2$); ^{29}Si -NMR (49.7 MHz, C_6D_6): $\delta = -5.4$ (br. m), -1.9 (br. m), 2.7 (br. s); MS (EI, 70 eV): m/z (%): 422 [M^+], 349 [$M^+ - \text{SiMe}_3$], 218 [$\text{P}_3\text{C}_2(\text{SiMe}_3)\text{Si}^+$], 73 [Me_3Si^+].

Eingegangen am 6. Oktober 1997 [Z10998]

Stichwörter: Aromatizität • Heterocyclen • Phosphole • Phosphor

- [1] F. Mathey, *Chem. Rev.* **1988**, 88, 437.; A. N. Hughes in *Handbook of Organophosphorus Chemistry* (Hrsg.: R. Engel), Marcel Dekker, New York, **1992**, Kapitel 10; L. D. Quin in *Comprehensive Heterocyclic Chemistry Vol. 2* (Hrsg.: A. R. Katritzky, C. W. Rees, E. F. V. Scriven), Pergamon, Oxford, **1996**, S. 757.
- [2] F. Mathey, *J. Organomet. Chem.* **1990**, 400, 149.
- [3] D. B. Chesnut, L. D. Quin, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 5779.
- [4] L. Nyulászi, *J. Phys. Chem.* **1995**, 99, 586.
- [5] L. Nyulászi, *J. Phys. Chem.* **1996**, 100, 6194.
- [6] A. Dransfeld, L. Nyulászi, P. von R. Schleyer, *Inorg. Chem.*, eingereicht.
- [7] L. Nyulászi, *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 4690.
- [8] M. N. Glukhotsev, A. Dransfeld, P. von R. Schleyer, *J. Phys. Chem.* **1996**, 100, 13447.
- [9] V. Caliman, P. B. Hitchcock, J. F. Nixon, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* **1995**, 1661.
- [10] P. B. Hitchcock, J. F. Nixon, N. Sakarya, *Chem. Commun.* **1996**, 2751.
- [11] V. Caliman, P. B. Hitchcock, J. F. Nixon, L. Nyulászi, N. Sakarya, *Chem. Commun.* **1997**, 1305.
- [12] L. D. Quin, Gy. Keglevich, A. S. Ionkin, R. Kalgutkar, G. Szalontai, *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.* **1996**, 109–110, 433.
- [13] L. D. Quin, Gy. Keglevich, A. S. Ionkin, R. Kalgutkar, G. Szalontai, *J. Org. Chem.* **1996**, 61, 7801.
- [14] Gy. Keglevich, L. D. Quin, Zs. Böcskei, Gy. M. Keserü, R. Kalgutkar, P. M. Lahti, *J. Organomet. Chem.* **1997**, 532, 109.
- [15] Gy. Keglevich, Zs. Böcskei, Gy. Keserü, K. Ujszászi, L. D. Quin, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 5095.
- [16] L. Nyulászi, Gy. Keglevich, L. D. Quin, *J. Org. Chem.* **1996**, 98, 7808.
- [17] A. Schmidpeter, M. Thiele, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 333; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 308.
- [18] G. Jochem, H. Noth, A. Schmidpeter, *Chem. Ber.* **1996**, 129, 1083.
- [19] V. Thelen, D. Schmidt, M. Nieger, E. Niecke, W. W. Schoeller, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 354; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 313.
- [20] P. Coggon, J. F. Engel, A. T. McPhail, L. D. Quin, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, 92, 5779.
- [21] R. Appel in *Multiple Bonds and Low Coordination in Phosphorus Chemistry* (Hrsg.: M. Regitz, O. J. Scherer), Thieme, Stuttgart, **1990**, S. 367–390.

- [22] Die quantenchemischen Rechnungen wurden mit dem GAUSSIAN94-Programmpaket durchgeführt. Gaussian 94, Revision B.2: M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, M. A. Robb, J. R. Cheesman, T. Keith, G. A. Petersson, J. A. Montgomery, K. Raghavachari, M. A. Al-Laham, V. G. Zakrzewski, J. V. Ortiz, J. B. Foresman, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, A. Nanayakkara, M. Challacombe, C. Y. Peng, P. Y. Ayala, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, E. S. Replogle, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, J. S. Binkley, D. J. Defrees, J. Baker, J. P. Stewart, M. Head-Gordon, C. Gonzalez, J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, 1995. Die Geometrieoptimierungen wurden auf dem HF/3-21G(*)-Niveau für 1-[Bis(trimethylsilyl)methyl]-3,5-bis(trimethylsilyl)-1,2,4-triphsphol und für 1-[Bis(trimethylsilyl)methyl]-3,5-disilyl-1,2,4-triphsphol durchgeführt. Die anderen Verbindungen wurden auf dem HF/6-31G*- und dem MP2/6-31G*-Niveau optimiert. Die Strukturen weiterer Derivate dieser Verbindungen wurden auf dem HF/6-31G*-Niveau berechnet, wobei ausschließlich positive harmonische Schwingungen erhalten wurden.
- [23] L. Nyulaszi, J. F. Nixon, noch unveröffentlichte Ergebnisse.
- [24] C. W. Bird, *Tetrahedron*, **1985**, *41*, 1409.
- [25] C. W. Bird, *Tetrahedron*, **1990**, *46*, 5697.
- [26] L. Nyulaszi, P. Várnai, T. Veszprémi, *THEOCHEM* **1995**, *358*, 55.
- [27] J. Kapp, K. Schade, A. M. El-Nahasa, P. von R. Schleyer, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 2373; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 2236.
- [28] Kristallstrukturdaten von **3** ($C_{15}H_{37}P_3Si_4$): $M_r = 422.7$, monoklin, Raumgruppe $P2_1/c$ (Nr. 14), $a = 9.887(3)$, $b = 20.310(3)$, $c = 14.129(2)$ Å, $\beta = 108.21(2)^\circ$, $V = 2695.1$ Å³, $Z = 4$, $Mo_{K\alpha}$ -Strahlung, Datensammlung mit Enraf-Nonius-CAD4-Software. 4727 gemessene Reflexe, 2127 beobachtete ($I > 2\sigma(I)$). $R = 0.083$, $wR2 = 0.182$. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-101105“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).

Einfluß der Kettenlänge von *n*-Alkanen auf deren Adsorptionsverhalten in Ferrierit

Willy J. M. van Well, Xavier Cottin, Jan W. de Haan, Rutger A. van Santen und Berend Smit*

Zeolithe sind mikroporöse kristalline Materialien, die wegen ihrer Acidität und Stabilität als Katalysatoren in der Petrochemie verwendet werden.^[1] Derzeit gibt es mehr als hundert Zeolithe, die alle charakteristische Porengrößen und -topologien aufweisen. Ein bedeutendes Ziel ist es, diese Unterschiede zu nutzen, um Reaktionen selektiv zu steuern.^[2] Um ein rationelles Design zu ermöglichen, muß zunächst das

Verhalten der in den Poren der Zeolithe adsorbierten Verbindungen auf molekularer Ebene verstanden werden.^[3] Momentan werden derartige Informationen hauptsächlich durch Computersimulationen erhalten. So konnten nach kürzlich durchgeführten Monte-Carlo(MC)-Simulationen viele Voraussagen hinsichtlich des Verhaltens von *n*-Alkanen in Zeolithen gemacht werden.^[4-8] So sind z.B. die Plätze, an denen die *n*-Alkanmoleküle in den Zeolithen adsorbiert werden, vorausgesagt worden. Nach unserem bestem Wissen wurde allerdings keine der Voraussagen experimentell bestätigt, da direkte Informationen über die Positionen von *n*-Alkanen schwer zu erhalten sind. Hier berichten wir über Studien zur Position von *n*-Alkanen im Zeolith Ferrierit (FER). FER hat 10-Ring-Kanäle, die über Käfige mit 8-Ring-Fenstern verbunden sind. Die Verwendung von FER als Isomerisierungskatalysator zur Herstellung von Isobuten ist intensiv untersucht worden.^[9, 10] Isobuten ist ein Zwischenprodukt bei der Herstellung von Methyl-*tert*-butylether (MTBE), das als umweltverträglicher Brennstoff angesehen wird. Der Vergleich von FER mit anderen Zeolithen, die die *n*-Buten-Isomerisierung katalysieren, war hauptsächlich auf die Dimensionen der 10-Ring-Kanäle ausgerichtet.^[9] Wir fanden nun, das auch die charakteristische Porentopologie ein bedeutender Faktor ist. Ungeklärt ist noch, wie sich die Moleküle über diese 10- und 8-Ring-Kanäle verteilen.

Um diese Verteilung zu untersuchen, haben wir die Positionen von *n*-Alkanen in FER mit MC-Simulationen und ¹³C-NMR-Spektroskopie bestimmt. Bei den Simulationen wurde angenommen, daß das Zeolithgerüst starr ist. Bei der Simulation der *n*-Alkane wurden die CH₃- und CH₂-Gruppen zu Pseudoatomen zusammengefaßt („united atom-Ansatz“). Für die Simulationen wurden feste Bindungslängen sowie feste Winkel- und Torsionspotentiale verwendet.^[11] Details der Simulationstechnik sind anderenorts beschrieben.^[5, 12] Die in Abbildung 1 gezeigten Ergebnisse der MC-Simulationen weisen auf einen überraschenden Einfluß der Kettenlänge hin. *n*-Alkane mit mehr als fünf C-Atomen werden bei allen Beladungen bevorzugt in den 10-Ring-

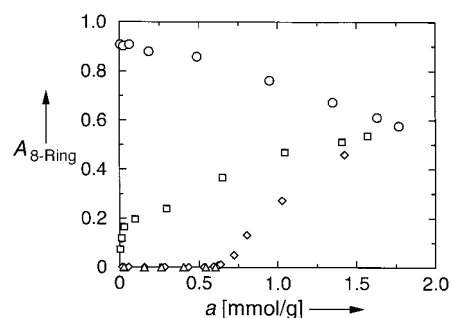


Abb. 1. Anteil A_{8-Ring} der in den 8-Ring-Kanälen adsorbierten Moleküle als Funktion der Beladung *a*. Erhalten wurden die Daten durch Computersimulationen nach der Configurational-Bias-Monte-Carlo-Methode bei 333 K. \circ Propan, \square Butan, \diamond Pentan, \triangle Hexan.

Kanälen adsorbiert. Diese Moleküle sind zu groß für die 8-Ring-Kanäle. Propan und Butan sind bei niedrigen Beladungen über die 10- und 8-Ring-Kanäle verteilt. Während Propan bevorzugt in 8-Ring-Kanälen adsorbiert wird, befindet sich

[*] Prof. Dr. ir. B. Smit

Department of Chemical Engineering, University of Amsterdam
Nieuwe Achtergracht 166, NL-1018 WV Amsterdam (Niederlande)
Fax: (+31)205255604
E-mail: smit@chemeng.chem.uva.nl
Ir. W. J. M. van Well, Dr. X. Cottin, Dr. ir. J. W. de Haan,
Prof. Dr. R. A. van Santen
Schuit Institute of Catalysis, Eindhoven University of Technology
P.O. Box 513, NL-5600 MB Eindhoven (Niederlande)