

deutlich von denen von **M1** und **M2**. Aus der Integration der 1D-NMR-Spektren folgt für **M3** ein *trans-EE:r*(ApG)-Verhältnis von 2:1. Darüber hinaus werden das A-H8- und das G-H8-Signal tieffeldverschoben (um 0.83 bzw. 0.70 ppm), was eindeutig auf eine N7-Platinierung beider Reste hinweist. Deshalb kann die Bildung von **M3** mit dem Vorliegen eines leichten Überschusses des Platinkomplexes in der Reaktionslösung erklärt werden, der die Bildung eines dimetallierten r(ApG) ermöglicht.

Bei der Platinierung von Oligonucleotiden mit *trans*-DDP traten Intrastrang-1,3-(N7,N7)-Querverknüpfungen mit d(GpTpG),^[14] d(GpCpG)^[15] und d(GpApG)^[16] sowie eine 1,3-(N1,N7)-Querverknüpfung mit d(ApGpG)^[17] auf. In der Reaktion mit Doppelstrang-DNA entstanden hauptsächlich Monoaddukte und Interstrang-Querverknüpfungen.^[18] Bei *trans*-DDP ging man davon aus, dass seine Struktur die Bildung von 1,2-Intrastrang-Addukten mit d(GpG) und d(ApG) unterbindet.^[17] Folglich repräsentiert das stabile Addukt **M2** eine neuartige Chelatisierungsgeometrie für einen *trans*-Platinkomplex. Obwohl die Chelatbildung relativ langsam ist, kann die N3-Pt-N7-Struktur von biologischer Relevanz sein, da A-N3 in der kleinen Furche leicht platiniert werden kann. Die Beteiligung von A-N3 als Alkylierungsstelle^[19] und in der Spaltung eines Hammerhead-Ribozyms wurde bereits nachgewiesen.^[20] Untersuchungen mit anderen Ribo- und Desoxy-Dinucleotiden werden derzeit durchgeführt.

Experimentelles

trans-EE wurde gemäß Literaturvorschrift^[12] synthetisiert, r(ApG) von Sigma gekauft. *trans-EE* (2.3 mg, 5.6 µmol) wurde bei Raumtemperatur und unter Lichtausschluss zu 5 mL einer 1 mM Lösung von r(ApG) (5 µmol, pH 4.0) gegeben. In bestimmten Zeitabständen wurden Proben für die HPLC-Detektion entnommen. Die Proben wurden lyophilisiert und in 0.5 mL D₂O gelöst. Ihre ROESY-NMR-Spektren (Mischzeit 300 ms, 0.5 mL einer 3 mM Probe, pH 3.9, *T*=280 K) wurden mit einem Bruker-DRX-600-Gerät aufgenommen und die pH-Werte auf einem Philips-PW-9420-pH-Meter gemessen. Die HPL-Chromatogramme wurden auf einem Waters-626-LC-Gerät, das mit der Millennium-32-Software und einer Umkehrphasen-Waters-Symmetry-C8-Kolonne ausgestattet war, durch Gradienteneluierung (0–50% Methanol in 50 mM NaClO₄, Fließgeschwindigkeit 0.8 mL/min) erhalten.

Eingegangen am 5. Dezember 2000 [Z16227]

- [1] *Cisplatin* (Hrsg.: B. Lippert), Helvetica Chimica Acta/VCH, Zürich, 1999.
- [2] „Metallopharmaceuticals I“: G. Natile, M. Coluccia in *Topics in Biological Inorganic Chemistry, Vol. 1* (Hrsg.: M. J. Clarke, P. J. Sadler), Springer, Berlin, 1999, S. 73–98.
- [3] M. Coluccia, A. Nassi, F. Loseto, A. Boccarelli, M. A. Mariggò, D. Giordano, F. P. Intini, P. Caputo, G. Natile, *J. Med. Chem.* **1993**, *36*, 510–512.
- [4] N. Farrell in *Metal Ions in Biological Systems, Vol. 32* (Hrsg.: A. Sigel, H. Sigel), Marcel Dekker, New York, 1996, S. 603–639.
- [5] L. R. Kelland, C. F. J. Barnard, I. G. Evans, B. A. Murrer, B. R. C. Theobald, S. B. Wyer, P. M. Goddard, M. Jones, M. Valenti, A. Bryant, P. M. Rogers, K. R. Harrap, *J. Med. Chem.* **1995**, *38*, 3016–3024.
- [6] M. Coluccia, A. Boccarelli, M. A. Mariggò, N. Cardellichio, P. Caputo, F. P. Intini, G. Natile, *Chem. Biol. Interact.* **1995**, *98*, 251–266.
- [7] B. Andersen, N. Margiotta, M. Coluccia, G. Natile, E. Sletten, *Metal-Based Drugs* **2000**, *7*, 23–32.
- [8] Y. Liu, M. F. Sivo, G. Natile, E. Sletten, *Metal-Based Drugs* **2000**, *7*, 169–176.

- [9] B. Van Hemelryck, J.-P. Girault, G. Chottard, P. Valadon, A. Laoui, J.-C. Chottard, *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 787–795.
- [10] C. Meiser, B. Song, E. Freisinger, M. Peilert, H. Sigel, B. Lippert, *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 388–398.
- [11] BIOSYM-Handbuch für Insight II (Version 2.3.5), Discover (Version 2.9.5) und NMR Refine (Version 2.3).
- [12] R. Cini, P. Caputo, F. P. Intini, G. Natile, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 1130–1137.
- [13] A. Albinati, P. S. Pregosin, F. Wombacher, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 1812–1817.
- [14] J. L. van der Veer, G. J. Ligvoet, H. van den Elst, J. Reedijk, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 3860–3862.
- [15] D. Gibson, S. J. Lippard, *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 2275–2279.
- [16] C. A. Lepre, L. Chassot, C. E. Costello, S. J. Lippard, *Biochemistry* **1990**, *29*, 811–823.
- [17] C. A. Lepre, K. G. Strothkamp, S. J. Lippard, *Biochemistry* **1987**, *26*, 5651–5657.
- [18] M. Boudvillain, R. Dalmes, C. Aussourd, M. Leng, *Nucleic Acids Res.* **1995**, *23*, 2381–2388.
- [19] M. A. Warpehoski, D. E. Harper, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 2951–2952.
- [20] S. Bevers, G. Xiang, L. W. McLaughlin, *Biochemistry* **1996**, *35*, 6483–6490.

Haag-Dessau-Katalysatoren zur Ringöffnung von Cycloalkanen

Andreas Raichle, Yvonne Traa, Franz Fuder,
Martin Rupp und Jens Weitkamp*

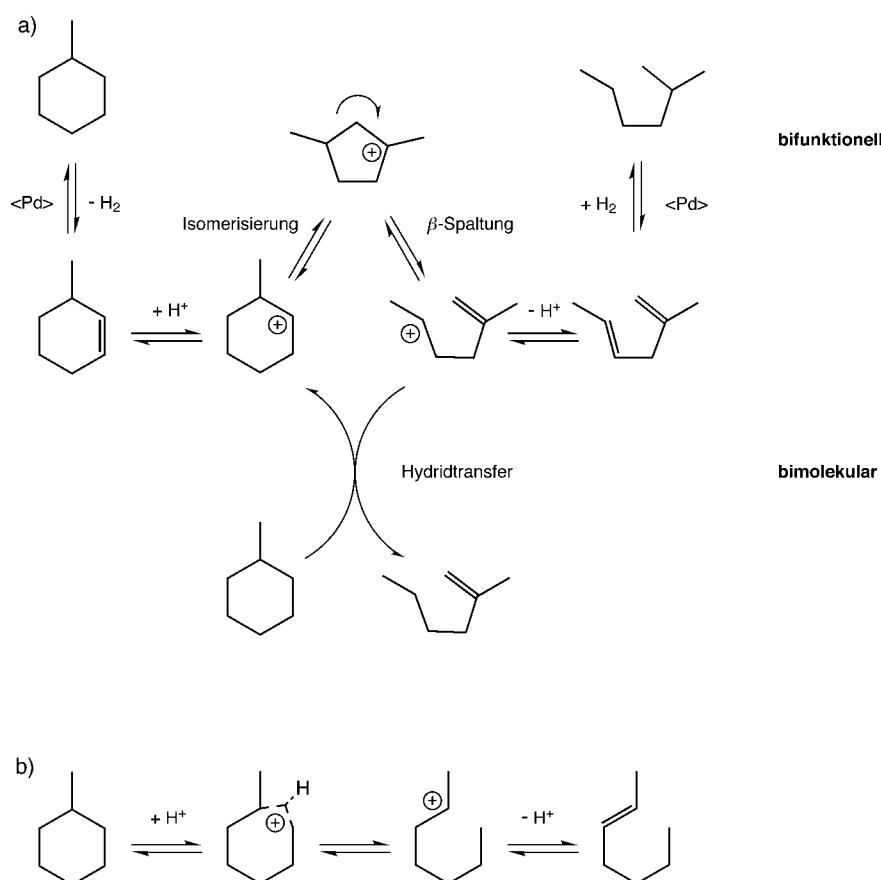
Im Zuge des Auto-Öl-Programms der Europäischen Union wurde der Arengehalt des Benzens ab dem Jahr 2000 auf 42 Vol.-% (davor 45 Vol.-%) begrenzt. Ab dem Jahr 2005 sind nur noch 35 Vol.-% zulässig.^[1] Daher ist in Westeuropa alsbald mit einem Überschuss an Arenen (vor allem Toluol) zu rechnen. Eine der Quellen für Arene ist das Pyrolysebenzin, das bei der Herstellung von Ethen und Propen aus Naphtha im Steamcracker als Nebenprodukt anfällt. Da die Nachfrage nach Ethen^[2] und Propen^[3] stark zunimmt, wird auch die gekoppelte Produktion von Pyrolysebenzin – und damit von Arenen – steigen. Zur Verwertung überschüssiger Arene am Ort ihres Entstehens wurden kürzlich zwei Verfahren vorgestellt, mit denen Pyrolysebenzin zu einem hochwertigen Steamcracker-Einsatz (hauptsächlich bestehend aus Ethan, Propan und *n*-Butan) umgesetzt werden kann. Dies gelingt entweder durch direkte Umsetzung der Arene an bifunktionellen Zeolith-Katalysatoren^[4] oder durch ihre Hydrierung zu Cycloalkanen und anschließende Ringöffnung an sauren Zeolith-Katalysatoren.^[5] Nun wurde fest-

[*] Prof. Dr. J. Weitkamp, Dipl.-Chem. A. Raichle, Dr. Y. Traa
Institut für Technische Chemie
Universität Stuttgart, 70550 Stuttgart (Deutschland)
Fax: (+49) 711-685-4065
E-mail: jens.weitkamp@po.uni-stuttgart.de
Dr. F. Fuder, Dr. M. Rupp
ARAL-Forschung
Querenburger Straße 46, 44789 Bochum (Deutschland)

gestellt, dass die Selektivität zu *n*-Alkanen mit zwei und mehr Kohlenstoffatomen (C_{2+} -*n*-Alkane) bei der Umsetzung von Methylcyclohexan besonders hoch an solchen Katalysatoren ist, die Edelmetalle in so geringen Mengen enthalten, dass sie noch nicht als typisch bifunktionell, jedoch auch nicht mehr als monofunktionell bezeichnet werden können. Über diese Ergebnisse, die auch interessante Fragen bezüglich des Reaktionsmechanismus aufwerfen, wird hier berichtet.

Zunächst seien die Charakteristika der verschiedenen Mechanismen bei der Ringöffnung von Cycloalkanen aufgezeigt (Schema 1): An bifunktionellen Katalysatoren wird Methylcyclohexan am Metall dehydriert, wonach an den sauren Zentren eine Protonierung zu Carbeniumionen erfolgt. In der Regel findet dann eine Isomerisierung zu stärker verzweigten Carbeniumionen statt, der eine β -Spaltung folgt. Abschließend wird das entstandene Dien am Metall hydriert (Schema 1a, oben).^[6, 7] An rein sauren Katalysatoren laufen dagegen zwei konkurrierende Mechanismen ab:^[8, 9] Zum einen ist auch hier eine β -Spaltung klassischer Carbeniumionen möglich, wobei deren Bildung über einen bimolekularen Hydridtransfer erfolgt (Schema 1a, unten). Zum anderen kann Methylcyclohexan auch direkt protoniert werden, wobei im Übergangszustand ein adsorbiertes nichtklassisches Carbeniumion mit einer 2e-3z-Bindung entsteht (Haag-Dessau-Cracken, Schema 1b). Folgt auf die Ringöffnung ein Sekundäreracken, so bilden sich im ersten Fall aufgrund der vorgelagerten Isomerisierung vor allem Isoalkane (wegen der geringen Stabilität primärer Kationen kein Methan und Ethan), während im zweiten Fall hauptsächlich *n*-Alkane (auch Methan und Ethan) entstehen. Unter erhöhtem Wasserstoffdruck werden auch an metallfreien sauren Katalysatoren im Produktstrom immer die gesättigten Verbindungen und keine Alkene gefunden. Dies lässt sich durch eine Aktivierung von Wasserstoff an den sauren Zentren erklären.^[5] Als Maß für die Beteiligung der beiden Mechanismen wurde von Wielers et al.^[10] der CMR-Wert (CMR = cracking mechanism ratio), der Quotient der Ausbeuten von C_1 - plus C_2 -Kohlenwasserstoffen und Isobutan, eingeführt.

Im Folgenden soll nun versucht werden, auf der Grundlage dieses Kenntnisstandes die experimentellen Ergebnisse an H-ZSM-5-Zeolithen zu deuten. Bei der Umsetzung von Methylcyclohexan bei 250 °C sind an allen Katalysatoren drei Reaktionen zu beobachten: a) die Isomerisierung zu Ethylcyclopentan und Dimethylcyclopentanen, b) die Ringöffnung zu *n*-Heptan und dessen Isomeren und c) das Sekundäreracken zu Propan und Iso- sowie *n*-Butan (Abbildung 1). Alle Produkte sind damit durch Reaktionen über Carbeniumionen



Schema 1. Mechanismen bei der Ringöffnung von Cycloalkanen: a) klassisches (bifunktionelles bzw. bimolekulares) und b) nichtklassisches Cracken.

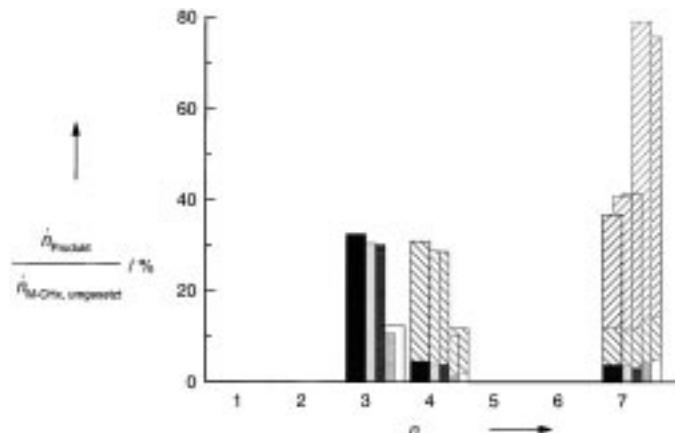


Abbildung 1. Stoffmengenanteile der Produkte mit n Kohlenstoffatomen bei der Umsetzung von Methylcyclohexan an H-ZSM-5-Katalysatoren mit 0 (schwarz), 0.001 (hellgrau), 0.01 (dunkelgrau), 0.2 (grau) und 1.0 (weiß) Gew.-% Palladium bei 250 °C. Aufwärts schraffiert: Cycloalkane; abwärts schraffiert: Isoalkane; nicht schraffiert: *n*-Alkane; Arene entstehen nicht.

erklärbar; Produkte, die auf eine Beteiligung des nichtklassischen Haag-Dessau-Crackens schließen ließen, treten unter diesen Bedingungen allenfalls in Spuren auf. Allerdings wird an den typisch bifunktionellen Katalysatoren (0.2 bzw. 1.0 Gew.-% Pd) ein deutlich höherer Umsatz (ca. 9%) beobachtet als an den Katalysatoren mit nur wenig oder ohne Palladium (ca. 3%). Außerdem treten an den bifunktionellen

Katalysatoren deutlich höhere Selektivitäten zu den Isomerisierungsprodukten und vergleichsweise geringe Selektivitäten zu den sekundären Crackprodukten auf, was durch einen effizienteren Desorptionsmechanismus an diesen Katalysatoren erklärt werden kann.^[6] Die an den metallischen Zentren gebildeten Methylcyclohexene verdrängen bei diesem geringen Umsatz die Isomerisierungs- und die Ringöffnungsprodukte weitgehend von den sauren Zentren, bevor eine Sekundärspaltung stattfindet.

Mit steigendem Umsatz durchlaufen an allen Katalysatoren zunächst die Ausbeute an Cycloalkanen und dann auch die an Isoalkanen ein Maximum (Abbildung 2), während die Aus-

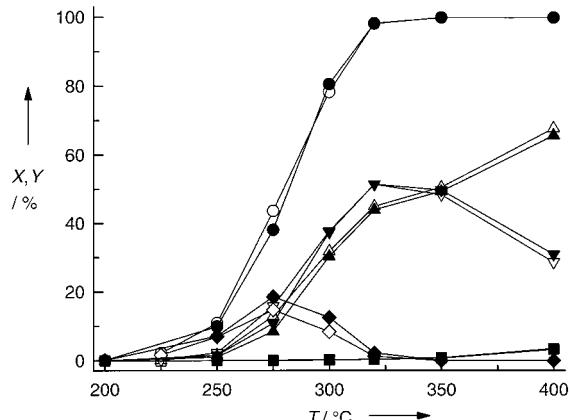


Abbildung 2. Temperaturabhängigkeit der Umsetzung von Methylcyclohexan an Zeolith H-ZSM-5 mit 0.2 Gew.-% Palladium (schwarze Symbole) bzw. 0.4 Gew.-% Platin (weiße Symbole). X: Umsatz, Y: Ausbeute. ○,●: X(Methylcyclohexan), △,▲: Y(C₂₊-n-Alkane), ▽,▼: Y(Isoalkane), □,■: Y(Methan), ◇,◆: Y(Cycloalkane); Arene entstehen nicht.

beuten an C₂₊-n-Alkanen (dem erwünschten synthetischen Steamcracker-Einsatz) und Methan (hier ein sehr unerwünschtes Produkt) monoton zunehmen. Dies kann durch eine erhöhte Crackaktivität im Allgemeinen sowie mit zunehmendem nichtklassischem Cracken erklärt werden. Betrachtet man den Temperaturverlauf der Selektivität zu den C₂₊-n-Alkanen näher, so ergeben sich zwischen den verschiedenen Katalysatoren deutliche Unterschiede (Abbildung 3): An den typisch bifunktionellen Katalysatoren

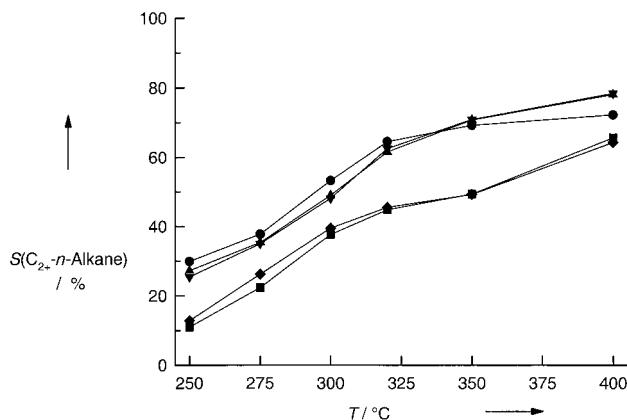


Abbildung 3. Temperaturabhängigkeit der Selektivität zu n-Alkanen mit zwei und mehr Kohlenstoffatomen (S(C₂₊-n-Alkane)) bei der Umsetzung von Methylcyclohexan an H-ZSM-5-Katalysatoren mit 0 (●), 0.001 (▲), 0.01 (▼), 0.2 (■) und 1.0 (◆) Gew.-% Palladium.

liegen die Selektivitäten bei allen Temperaturen deutlich unter denen am rein sauren Katalysator. Ganz anders ist die Situation bei den Umsetzungen an den Katalysatoren mit einem Massengehalt von 10 bzw. 100 ppm Palladium. Bei tiefen Temperaturen bilden sich hier etwas weniger, bei 400 °C dagegen signifikant mehr C₂₊-n-Alkane als am sauren Katalysator. Noch wesentlich deutlicher treten diese Unterschiede bei der in Abbildung 4 dargestellten Auftragung des CMR-Wertes zutage. Dabei steigen mit zunehmender Temperatur

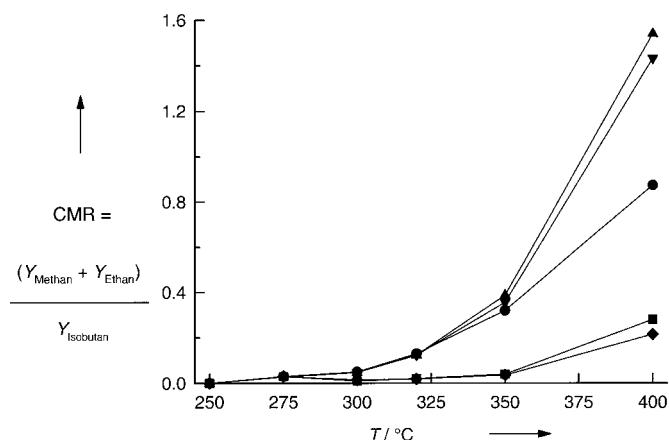


Abbildung 4. Temperaturabhängigkeit des CMR-Wertes bei der Umsetzung von Methylcyclohexan an H-ZSM-5-Katalysatoren mit 0 (●), 0.001 (▲), 0.01 (▼), 0.2 (■) und 1.0 (◆) Gew.-% Palladium.

an allen Katalysatoren der CMR-Wert und entsprechend der Anteil des nichtklassischen Crackens über Carbeniumionen gegenüber dem klassischen β -Spaltung von Carbeniumionen (über den bimolekularen oder bifunktionellen Mechanismus) an. Dies wurde bereits von Haag und Dessau^[8] beim Cracken von verschiedenen Hexanisomeren an sauren Zeolithen beobachtet und auf die vergleichsweise hohe Aktivierungsenergie des nichtklassischen Crackens zurückgeführt. Allerdings tritt das nichtklassische Cracken bei den typisch bifunktionellen Katalysatoren nur in sehr geringem Umfang auf. Durch die starke Hydrier-/Dehydrierkomponente bilden sich hier in erheblichem Umfang ungesättigte Kohlenwasserstoffe (z.B. Methylcyclohexene), die an den sauren Zentren viel stärker adsorbiert werden als die gesättigten Verbindungen. Dies führt zu einer hohen Konzentration an klassischen Carbeniumionen, einer sehr geringen Konzentration an nichtklassischen Carbeniumionen und damit zu einer klaren Dominanz der klassischen β -Spaltung (CMR_{400°C} ≈ 0.3; Tabelle 1). Die β -Spaltung kann auch an rein sauren Katalysatoren ablaufen. Die Carbeniumionen bilden sich dabei jedoch in einem sterisch anspruchsvollen bimolekularen Hydridtransfer (Schema 1a, unten). Vor allem unter sterischen Zwängen wie im mittelporigen Zeolith ZSM-5 wird das bimolekulare klassische Cracken deshalb von nichtklassischem Cracken begleitet. Daher ist hier ein deutlich höherer CMR-Wert zu beobachten (0.9 bei 400 °C). Noch deutlich höhere Werte (≈ 1.5 bei 400 °C) treten bei den Katalysatoren mit einem Massengehalt von 10 oder 100 ppm Palladium auf, d.h., das nichtklassische Cracken ist hier besonders begünstigt. Ein solcher Vergleich des katalytischen Verhaltens der

Tabelle 1. Umsetzung von Methylcyclohexan (M-CH_x) an H-ZSM-5-Katalysatoren mit unterschiedlichen Massengehalten an Pd oder Pt bei 400 °C.

	0 ppm Pd	10 ppm Pd	100 ppm Pd	0.2 % Pd	1.0 % Pd	0.4 % Pt
$X_{\text{M-CH}_x}$ [%]	100	100	99.8	100	100	100
Y_{Me} [%]	3.9	5.0	3.5	3.5	2.5	3.5
Y_{Et} [%]	10.4	15.4	12.3	6.1	4.5	6.0
Y_{Pr} [%]	48.6	51.7	51.5	47.8	47.0	48.5
Y_{nBu} [%]	12.4	10.6	13.7	12.6	12.7	13.1
Y_{nPn} [%]	1.0	0.5	0.9	0.2	0.2	0.3
$Y_{\text{C}_2\text{-n-Alkane}}$ [%]	72.4	78.2	78.4	66.7	64.4	67.9
$Y_{\text{Isoalkane}}$ [%]	22.4	15.9	17.7	29.8	33.1	28.6
$Y_{\text{Cycloalkane}}$ [%]	0.0	0.0	0.1	0.0	0.0	0.0
Y_{Aren} [%]	1.3	0.9	0.3	0.0	0.0	0.0
CMR	0.86	1.54	1.44	0.33	0.22	0.34

verschiedenen Zeolithe sollte idealerweise bei geringen Umsätzen durchgeführt werden. Da das Haag-Dessau-Cracken wegen seiner im Vergleich zu den anderen Crackmechanismen deutlich höheren Aktivierungsenergie jedoch erst bei Temperaturen um 400 °C merklich zum Tragen kommt und bei diesen Temperaturen der Umsatz auch durch drastische Erhöhung der Raumgeschwindigkeit (weight hourly space velocity, WHSV) nicht signifikant sinkt, ist in diesem Fall ein Vergleich bei tieferen Umsätzen und den dann zwangsläufig tieferen Temperaturen nicht aussagekräftig.

Vorläufig deuten wir die Begünstigung des Haag-Dessau-Crackens an den Katalysatoren mit geringen Palladiummengen in der folgenden Weise: Einerseits reicht die Anzahl der metallischen Zentren nicht aus, um genügend Eduktmoleküle zu dehydrieren, damit der bifunktionelle Mechanismus effizient ablaufen kann. Andererseits liegen doch so viele Metallzentren vor, dass die Reaktionsprodukte hinreichend schnell hydriert werden können, sodass der Hydridtransfer stark zurückgedrängt und deshalb der klassische, bimolekulare Mechanismus behindert wird. Diese Erklärung wird dadurch gestützt, dass bei einem hohen Wasserstoffpartialdruck von 6 MPa die Dehydrierung gegenüber der Hydrierung benachteiligt sein sollte. Damit ist die Bildung von Carbeniumionen nach den beiden klassischen Mechanismen erschwert.^[11] Umgekehrt ist das Haag-Dessau-Cracken durch eine größere Zahl freier saurer Zentren begünstigt, was sich besonders bei den für diesen Mechanismus günstigen höheren Temperaturen und relativ engen Poren bemerkbar macht.

Ein deutlich höherer Anteil des nichtklassischen Crackens an den Katalysatoren mit einem Massengehalt von 10 bzw. 100 ppm Palladium stimmt auch gut mit den Maxima der Ausbeuten an C₂₊-Alkanen und Methan sowie dem Minimum der Ausbeute an Isoalkanen überein (Abbildung 5 und Tabelle 1). Eine alternative Erklärung für die Bildung von Methan und Ethan über Hydrogenolyse am Metall^[11] erscheint sehr unwahrscheinlich, da deren Ausbeuten mit steigendem Palladiumgehalt abnehmen. Auch die Tatsache, dass nur die Stoffmenge des Edelmetalls für die Umsetzung eine Rolle spielt (Abbildung 2 und Tabelle 1, 0.4 Gew.-% Pt entsprechen ungefähr derselben Stoffmenge wie 0.2 Gew.-% Pd), spricht gegen eine Beteiligung der Hydrogenolyse unter den hier angewandten Reaktionsbedingungen.

Bei der Umsetzung von Methylcyclohexan können maximale Ausbeuten an den für den Einsatz im Steamcracker besonders erwünschten n-Alkanen mit zwei und mehr Koh-

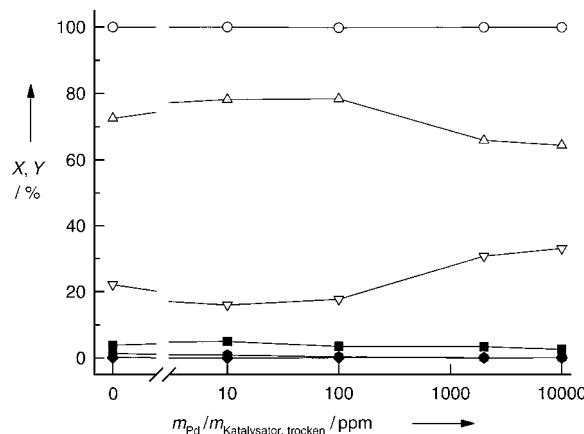


Abbildung 5. Einfluss des Palladiumgehalts auf die Umsetzung von Methylcyclohexan (M-CH_x) an Pd/H-ZSM-5-Katalysatoren bei 400 °C. X: Umsatz, Y: Ausbeute. ○: X(M-CH_x), △: Y(C₂₊-n-Alkane), ▽: Y(Isoalkane), ■: Y(Methan), ♦: Y(Cycloalkane), ●: Y(Arene).

lenstoffatomen weder an monofunktionell sauren noch an typisch bifunktionellen Katalysatoren, sondern an Pd/H-ZSM-5-Zeolithen mit einem Massengehalt von nur 10 bzw. 100 ppm Edelmetall erzielt werden (ca. 78% bei 400 °C). Diese Katalysatoren mit sehr geringem Edelmetallgehalt lassen sich in ihrem Verhalten weder der einen noch der anderen Katalysatorklasse zuordnen. Sie stellen eine neue Klasse dar, von uns „Haag-Dessau-Katalysatoren“ genannt, welche sich in ihrem Crackverhalten durch einen besonders hohen Anteil an nichtklassischem Haag-Dessau-Cracken auszeichnen.

Experimentelles

Der Zeolith ZSM-5 ($n_{\text{Al}}/(n_{\text{Si}} + n_{\text{Al}}) = 4.8\%$, d.h. $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}} = 20$, Kristallitgröße: $1.5 \times 0.5 \times 0.5 \mu\text{m}$) wurde durch Hydrothermalsynthese nach Lit. [12] hergestellt. Nach einem Ionenaustausch mit wässrigen Lösungen von Ammoniumnitrat und gegebenenfalls Palladium(II)- bzw. Platin(II)-tetraamminchlorid erfolgte die Aktivierung bei 400 °C in einem Strom von N₂ (12 h), Luft (2 h), nochmals N₂ (1 h) und H₂ (7 h). Dabei wurden Katalysatoren mit Massengehalten von 0 (<90), 10 (<90), 100 (92), 2.0×10^3 (2.0×10^3) und 10×10^3 (10×10^3) ppm Palladium sowie 3.7×10^3 (4.0×10^3) ppm Platin erhalten (bezogen auf die Trockenmasse; angegeben sind die aus der Einwaage berechneten sowie in Klammern die mittels Atomemissionsspektroskopie mit induktiv gekoppeltem Plasma (AES/ICP) bestimmten Werte). Die Umsetzungen wurden in einer Strömungsapparatur aus Edelstahl mit einem Festbettreaktor durchgeführt. Dabei betrugen die Trockenmasse des Katalysators (Partikelgröße zwischen 0.2 und 0.3 mm) 500 mg, der Gesamtdruck 6.0 MPa, der Partialdruck von

Methylcyclohexan am Reaktoreingang 65 kPa und die Raumgeschwindigkeit WHSV 0.68 h⁻¹. Die Produktzusammensetzung wurde durch Kapillargaschromatographie bestimmt. Eine Veränderung von Umsatz, Ausbeuten oder CMR mit der Laufzeit konnte innerhalb von 10 h nicht beobachtet werden. Die angegebenen experimentellen Daten wurden jeweils nach einer Laufzeit von ca. 90 min erhalten.

Eingegangen am 25. Oktober 2000 [Z15988]

- [1] „DGMK Tagungsbericht 9903“ (*Proc. DGMK Conf.*, Erlangen, 1999); W. J. Petzny, C.-P. Hälsig in *The Future Role of Aromatics in Refining and Petrochemistry* (Hrsg.: G. Emig, M. Rupp, J. Weitkamp), DGMK, Hamburg, **1999**, S. 7–20.
- [2] T. Chang, *Oil Gas J.* **2000**, 98 (Nr. 14), 56–67.
- [3] W. Weirauch, *Hydrocarbon Process. Int. Ed.* **2000**, 79 (Nr. 6), 9.
- [4] J. Weitkamp, A. Raichle, Y. Traa, M. Rupp, F. Fuder, *Chem. Commun.* **2000**, 1133–1134.
- [5] J. Weitkamp, A. Raichle, Y. Traa, M. Rupp, F. Fuder, *Chem. Commun.* **2000**, 403–404.
- [6] J. Weitkamp, S. Ernst, H. G. Karge, *Erdoel Kohle Erdgas Petrochem.* **1984**, 37, 457–462.
- [7] H. L. Coonradt, W. E. Garwood, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* **1964**, 3, 38–45.
- [8] W. O. Haag, R. M. Dessau, *Proc. 8th Int. Congr. Catal.*, Vol. 2, VCH, Weinheim, **1984**, S. 305–316.
- [9] S. Kotrel, H. Knözinger, B. C. Gates, *Microporous Mesoporous Mater.* **2000**, 35–36, 11–20.
- [10] A. F. H. Wielaars, M. Vaarkamp, M. F. M. Post, *J. Catal.* **1991**, 127, 51–66.
- [11] A. Lugstein, A. Jentys, H. Vinek, *Appl. Catal. A* **1998**, 166, 29–38.
- [12] S. Ernst, J. Weitkamp, *Chem. Ing. Tech.* **1991**, 63, 748–750.

Neue C₂-symmetrische 1,2-Diphosphane zur effizienten rhodiumkatalysierten asymmetrischen Hydroborierung von Styrolen**

Stéphane Demay, Florence Volant und Paul Knochel*

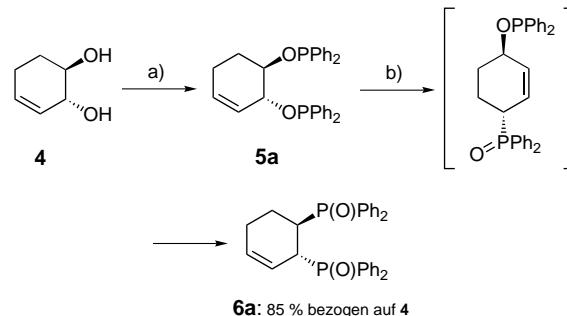
Chirale 1,2-Diphosphane sind wichtige Liganden für die asymmetrische Metallkatalyse.^[1] Ihre Synthese ist stets eine Herausforderung, besonders wenn eine Bindung zwischen einem sekundären Kohlenstoffzentrum und einem Phosphoratom stereoselektiv geknüpft werden soll. Bei unserer Methode^[2] zur stereoselektiven Synthese von cyclischen 1,2-Di-

[*] Prof. Dr. P. Knochel, Dipl.-Ing. S. Demay, Dipl.-Chem. F. Volant
Department Chemie, Ludwig-Maximilians-Universität
Butenandstraße 5–13, Haus F, 81377 München (Deutschland)
Fax: (+49) 89-2180-7680
E-mail: paul.knochel@cup.uni-muenchen.de

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Leibniz-Programm), vom Institut de Recherches Servier (Suresnes, Frankreich) und von PPG-SIPSY unterstützt. Wir danken der BASF AG (Ludwigshafen), der Chemetall GmbH (Frankfurt) und der Degussa-Hüls AG (Hanau) für großzügige Chemikalienspenden.

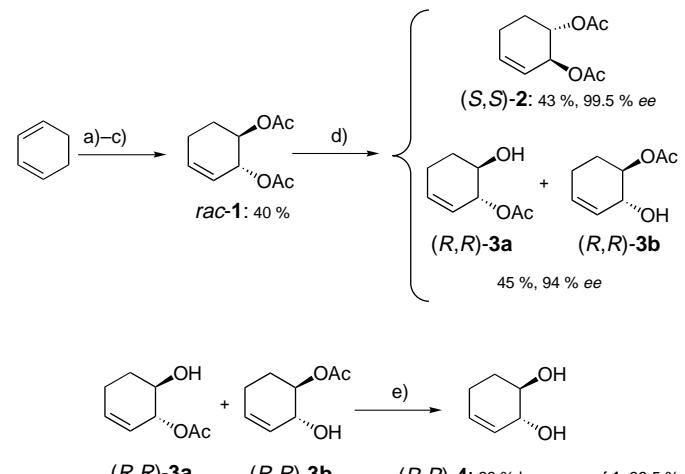
 Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.angewandte.de> zu finden oder können beim Autor angefordert werden.

phosphanoxiden nutzen wir eine [2,3]-sigmatrope Tandem-Umlagerung von Diphenylphosphiniten. Diese können leicht aus den entsprechenden ungesättigten 1,2-Diolen hergestellt werden (Schema 1). Im Folgenden möchten wir den Nutzen dieser Umlagerung für die Herstellung von neuen chiralen 1,2-Diphosphananen und deren Anwendung zur Durchführung einer hocheffizienten rhodiumkatalysierten asymmetrischen Hydroborierung vorstellen.



Schema 1. Doppelte [2,3]-sigmatrope Umlagerung eines Diphenylphosphiniten. a) ClPPh₂, DMAP, Et₂O, RT; b) Toluol, Rückfluss, 42 h.

Ausgehend von 1,3-Cyclohexadien wird das Diacetat **1** als Racemat in drei Schritten in ca. 40 % Gesamtausbeute hergestellt.^[3] Dieses Diacetat lässt sich leicht unter Verwendung von *Pseudomonas-fluorescens*-Lipase^[4] in seine Enantiomere spalten. Man erhält das chirale Diacetat (*S,S*)-**2** (43 % Ausbeute, 99.5 % ee) und ein Gemisch aus den Monoacetaten (*R,R*)-**3** (45 % Ausbeute, 94 % ee; Schema 2). Die beiden



Schema 2. Herstellung des optisch reinen Diols (*R,R*)-**4**. a) Br₂ (1 Äquiv.), CHCl₃, 5°C; b) 1M KOH, H₂O, RT, 96 h; c) Ac₂O (2 Äquiv.), Pyridin, RT, 12 h; d) *Pseudomonas-fluorescens*-Lipase, pH 7, Puffer, 38°C; e) NaOMe (1 Äquiv.), MeOH, RT, 1 h; f) Umkristallisation aus AcOEt.

enantiomeren Diole (*R,R*)-**4** und (*S,S*)-**4** erhält man in optisch reiner Form nach Verseifen und Umkristallisieren aus AcOEt in 29 bzw. 31 % Ausbeute (bezogen auf **1**). Diese Verbindungen können im Gramm-Maßstab hergestellt werden und dienen zur Synthese einer großen Zahl neuer, chiraler