

- [3] R. F. W. Bader, *Atoms in Molecules, A Quantum Theory*, Clarendon Press, Oxford 1990; R. F. W. Bader, P. Lode, A. Popelier, T. A. Keith, *Angew. Chem.* 1994, 106, 647; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1994, 33, 620.
- [4] T. Koritsánszky, S. Howard, T. Richter, Z. W. Su, P. R. Mallinson, N. K. Hansen, *XD – A Computer Program Package for Multipole Refinement and Analysis of Electron Densities from Diffraction Data. User Manual*, Freie Universität Berlin, 1995.
- [5] T. Koritsánszky, R. Flraig, D. Zobel, H.-G. Krane, W. Morgenroth, P. Luger, *Science* 1998, 279, 356.
- [6] C. Chang, R. F. W. Bader, *J. Phys. Chem.* 1992, 96, 1654.
- [7] Die Synchrotronexperimente wurden an den Meßplätzen D3 (Vierkreis-Euler-Wiege) und F1 (κ -Axis-Geometrie) des Hasylab/DESY durchgeführt (jeweils Bruker-CCD-Flächendetektoren); N_2 -Gasstromkühlung, Oxford Cryosystem. Meßstrategie mit ASTRO^[17] ermittelt, Messung mit SMART^[17] gesteuert, Datenintegration und Korrektur mit SAINT^[17] und SADABS.^[18] Multipolverfeinerungen wurden in allen Fällen nach dem Hansen-Coppens-Formalismus^[16] mit dem von uns entwickelten Programmsystem XD^[4] durchgeführt. Hexadecapole wurden für die Schweratome, Dipole (in Ausnahmefällen Quadrupole) für die H-Atome verwendet. Topologische Analyse, elektronische Eigenschaften und graphische Darstellung (Abbildungen 1–3) erfolgten ebenfalls mit XD.
- [8] An DL-Serin wurde noch eine weitere Messung mit $Mo_{K\alpha}$ -Strahlung durchgeführt, bei L-Threonin wurde noch die konventionelle Punkt-(Szintillations-)Detektion verwendet (siehe Tabelle 1).
- [9] C. Gatti, R. Bianchi, R. Destro, F. Merati, *J. Mol. Struc. (Theochem.)* 1992, 255, 409.
- [10] R. Destro, R. Marsh, persönliche Mitteilung, 1998.
- [11] M. Carducci, R. Bolotovsky, P. Coppens, *Acta Crystallogr. Sect. A* 1996, 52, C342.
- [12] R. Flraig, T. Koritsánszky, D. Zobel, P. Luger, *J. Am. Chem. Soc.* 1998, 120, 2227.
- [13] Die Laplace-Funktion [Gl. (1)] ist definiert als die Spur der Hesse-Matrix der Elektronendichte $\rho(\mathbf{r})$.
- $$\nabla^2\rho(\mathbf{r}) = \frac{\partial^2\rho(\mathbf{r})}{\partial x^2} + \frac{\partial^2\rho(\mathbf{r})}{\partial y^2} + \frac{\partial^2\rho(\mathbf{r})}{\partial z^2} \quad (1)$$
- [14] Z. W. Su, P. Coppens, *Acta Crystallogr. Sect. A* 1992, 48, 188.
- [15] J. J. McKinnon, A. S. Mitchell, M. A. Spackman, *Chem. Eur. J.* 1998, 4, 2136.
- [16] N. K. Hansen, P. Coppens, *Acta Crystallogr. Sect. A* 1978, 34, 909.
- [17] Programme ASTRO 1995–1996, SMART 1996, SAINT 1994–1996, Bruker-AXS Inc., Madison, WI (USA).
- [18] R. H. Blessing, *Acta Crystallogr. Sect. A* 1995, 51, 33.

Zinksilicate: hochwirksame heterogene Katalysatoren für die Addition primärer Alkohole an Alkine und Allene**

Klaus Breuer, J. Henrique Teles,* Dirk Demuth, Hartmut Hibst, Ansgar Schäfer, Stefan Brode und Hilde Domgörgen

Professor Hans-Jürgen Quadbeck-Seeger zum 60. Geburtstag gewidmet

Üblicherweise werden Alkohole bei Raumtemperatur in flüssiger Phase unter sauren Bedingungen mit Quecksilber(II)- oder Gold(I)-Katalysatoren an Alkine addiert. Dabei entstehen in der Regel durch zweifache Addition Acetale.^[1] Verwendet man hingegen eine starke Base (beispielsweise KOH) als Katalysator bei erhöhter Temperatur, so bilden sich nur die Monoadditionsprodukte (Vinylether, Produkte der Reppe-Vinylierung).^[2]

Auf Trägern fixierte Zink- und Cadmiumcarboxylate (beispielsweise Metallacetate auf Holzkohle) sind schon lange als Katalysatoren für die Addition von Carbonsäuren an Acetylen in der Gasphase bekannt.^[2] Diese Reaktion kann aber auch in flüssiger Phase unter homogener Katalyse mit Metallcarboxylaten durchgeführt werden. Bis in die späten sechziger Jahre wurde Vinylacetat großtechnisch hauptsächlich durch Addition von Essigsäure an Acetylen in der Gasphase gewonnen. Vinylpropionat wird heute noch unter Verwendung von Zinkpropionat auf Aktivkohle als Katalysator hergestellt.^[3]

Im Unterschied dazu ist die Addition von Alkoholen an Acetylene mit Zinkkatalysatoren nie eingehend untersucht worden, obwohl Vinylether industriell im Großmaßstab produziert werden. Nur die von Temkin und Mitarbeitern beschriebene Addition von Methanol an Propin und Allen in der Gasphase oberhalb von 250 °C mit Zinkoxid oder Zinknitrat als Katalysatoren, die auf Aktivkohle oder Silicagel als Trägermaterialien fixiert sind, war bislang bekannt.^[4] Es liegen jedoch keine Informationen über die Katalysatorherstellung oder den verwendeten Reaktor vor.

Propin und Allen fallen beim Steamcracking-Prozeß zur Ethylensynthese in großen Mengen als Nebenprodukte an, aber bislang ist ihre Verwendbarkeit noch nicht eingehend untersucht worden.^[5] 2-Methoxypropen, das Produkt der Addition an Methanol, kann als aktiviertes Aceton betrachtet werden. Wir nahmen dieses interessante Intermediat^[6] zum Anlaß, diese Reaktion genau zu untersuchen.

Wir begannen damit, die von Temkin und Mitarbeitern beschriebenen Ergebnisse^[4a] zu überprüfen. Aus basischem

[*] Dr. J. H. Teles, Dr. K. Breuer, Dr. D. Demuth, Prof. Dr. H. Hibst, Dr. A. Schäfer, Dr. S. Brode, Dr. H. Domgörgen
BASF Aktiengesellschaft
Ammoniaklaboratorium
D-67056 Ludwigshafen
Fax: (+49) 621-60-56116
E-mail: Joaquim-Henrique.Teles@msm.basf-ag.de

[**] Wir danken Dr. Süttinger und Dr. Cox (beide BASF) für die DRIFT-, XRD-, TEM- und SEM/EPMA-Messungen, Dr. Nieken (BASF) für die reaktionskinetischen Untersuchungen, Dr. Hunger (Universität Stuttgart) für die CP-MAS-²⁹Si-NMR- und Dr. Tröger (DESY, Hamburg) für die EXAFS-Messungen.

Zinkcarbonat, das zuvor auf käuflichem Kieselgel mit großer Oberfläche oder auf Aktivkohle geträgert wurde, stellten wir durch thermische Zersetzung einen Zinkoxid-Katalysator her,^[7] der jedoch, im Widerspruch zu den Literaturangaben,^[4a] inaktiv war. Zur Verifizierung weiterer von Temkin und Mitarbeitern beschriebener Ergebnisse^[4b] synthetisierten wir auf den oben genannten Trägermaterialien fixierte Zinknitrat- oder Zinkacetat-Katalysatoren. Zwar waren die frisch hergestellten Katalysatoren bei 275 °C nur wenig aktiv, bei niedrigeren Temperaturen (ca. 175 °C) hingegen änderte sich bei den auf Kieselgel fixierten Zinkacetat- und Zinknitrat-Katalysatoren während der ersten Stunden nach Versuchsbeginn die Aktivität interessanterweise deutlich: Wie Abbildung 1 zeigt, nahmen in den ersten 200 Minuten sowohl der Umsatz als auch die Selektivität der zunächst inaktiven Katalysatoren stark zu.

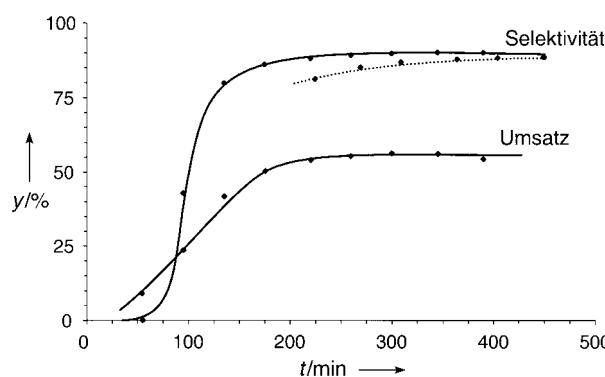


Abbildung 1. Zeitabhängigkeit von Umsatz und Selektivität y für die Gasphasenreaktion von Propin/Allen und Methanol zu 2-Methoxypropen mit Zinkacetat auf einem Kieselgelträger als Katalysatorvorstufe. Die gepunktete Selektivitätskurve wird erhalten, wenn während der ersten 200 Minuten Propin/Propadien durch Stickstoff ersetzt wird.

Dies weist eindeutig darauf hin, daß nicht Zinkacetat der eigentliche Katalysator ist, sondern die aktive Spezies dessen während der Reaktion *in situ* gebildet wird. Aufgrund dieser ersten Ergebnisse untersuchten wir sowohl den Katalysator als auch den Mechanismus dieser Reaktion genauer und stellten fest, daß Kieselgel an der Bildung des aktiven Katalysators beteiligt sein muß, denn andere Trägermaterialien wie Aktivkohle, Aluminiumoxid, Zirconiumdioxid, Titanoxid, Siliciumcarbid oder Siliciumnitrid führten zu vollständig inaktiven Katalysatoren. Methanol ist ebenfalls an der In-situ-Bildung der aktiven Phase beteiligt. Dies wird durch die Vorbehandlung des frisch hergestellten Katalysators mit Propin/Propadien-Gemisch oder mit Methanol (verdünnt mit Stickstoff) für einen Zeitraum von 200 Minuten bei 175 °C und Normaldruck vor der Zugabe des zweiten Reaktionspartners belegt: Im Unterschied zur wirkungslosen Propin/Propadien-Vorbehandlung induzierte die Behandlung mit Methanol allein die Bildung der katalytisch aktiven Phase (gepunktete Linie in Abbildung 1).

Eine solvothermale Reaktion zwischen dem Zinksalz, Methanol und Kieselgel im festen Zustand liefert offensichtlich *in situ* den eigentlichen Katalysator, dessen Charakterisierung jedoch leider sehr schwierig war: Das Röntgenpulverdiffraktogramm wies lediglich eine breite Bande auf, die

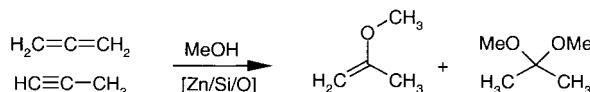
der des Kieselgelträgers ähnelte. Dies deutet darauf hin, daß es sich um ein mehr oder weniger amorphes Material handelte. Die Cross-polarization-magic-angle-spinning(CP-MAS)-²⁹Si-NMR-Spektren der gebildeten Katalysatoren enthalten nur ein breites Signal bei $\delta = -109$ mit einer kleinen, nicht aufgelösten Schulter bei $\delta = -99$. Sie ähneln damit dem Spektrum von Kieselgel nach dem Calcineren bei 900 °C (wodurch alle adsorbierten Wassermoleküle und die meisten SiOH-Gruppen auf der Oberfläche entfernt werden), jedoch nicht den Spektren bekannter Zinksilicate.

Im Durchschnitt wird das Zink gemäß Extended-X-ray-absorption-fine-structure(EXAFS)-Spektroskopie-Untersuchungen des aktiven Katalysators von 3.9 Sauerstoffatomen im Abstand von ca. 1.97 Å ($\sigma^2 = 5.7 \times 10^{-3} \text{ Å}^2$) koordiniert, jedoch ähnelten die EXAFS-Spektren aller bekannten, weiter unten aufgeführten Zinksilicate einander sehr. Der Vergleich der Diffuse-reflectance-IR(DRIFT)-Spektren des auf Kieselgel fixierten Zinkacetats und des daraus erhaltenen aktiven Katalysators belegt eindeutig, daß das gesamte Acetat während der Bildung der aktiven Phase zersetzt wird. Die Rasterelektronenmikroskopie in Verbindung mit der Elektronenstrahl-Mikroanalyse (SEM/ESMA) zeigt die sehr gleichmäßige Verteilung von Zink und Silicium auf dem gesamten Katalysatorkügelchen, und es gab keine isolierten Bereiche mit reinem Zinkoxid. Der Katalysator ist ziemlich stabil: Sogar nach 800 Stunden Einsatzzeit bei 175 °C und Normaldruck ergeben sich aus Untersuchungen mit Röntgenbeugung (XRD) und CP-MAS-²⁹Si-NMR-Spektroskopie keine Anzeichen für weitere Strukturänderungen und somit für eine Alterung des Katalysators. Wird der Katalysator jedoch auf Temperaturen von über 350 °C erhitzt, tritt ein Aktivitätsverlust ein.

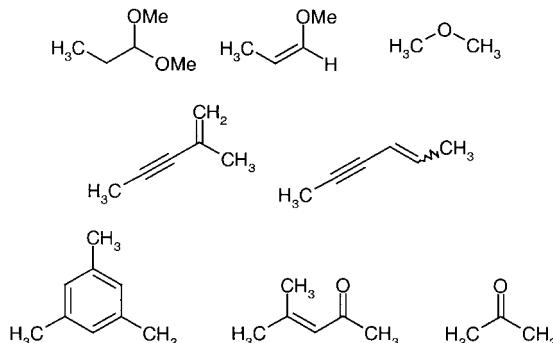
Um die katalytisch aktive Phase unabhängig herzustellen, ließen wir Kieselgel und Zinkacetat in Gegenwart von flüssigem Methanol im Autoklaven bei 200 °C über 24 Stunden reagieren. Wir erhielten ein farbloses, kristallines Pulver, das anhand seiner bei der XRD-Analyse erhaltenen Reflexe leicht als Willemit (α -Zinkorthosilikat, $\alpha\text{-Zn}_2\text{SiO}_4$), die stabilste Phase im Zn/Si/O-Phasendiagramm, identifiziert werden konnte.^[8] Reiner, gemäß einer Literaturvorschrift^[9] hergestellter Willemit war jedoch katalytisch inaktiv. Wir synthetisierten noch eine Reihe weiterer bekannter Zinksilicate und untersuchten ihre katalytische Aktivität: Sowohl β -Zinkorthosilikat ($\beta\text{-Zn}_2\text{SiO}_4$)^[10] als auch Sauconit ($\text{Zn}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)^[11] waren inaktiv, Hemimorphit ($\text{Zn}_4\text{Si}_2\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$)^[12] hingegen wies die gleiche Aktivität und Selektivität wie das *in situ* aus Zinkacetat und Kieselgel hergestellte amorphe Zinksilicat auf.

Sowohl Hemimorphit als auch das amorphe Zinksilicat sind bemerkenswert gute Katalysatoren für die Addition von Methanol an Propin und/oder Allen: Man stellt bereits bei Temperaturen ab 120 °C und Normaldruck katalytische Aktivität fest, wobei die Reaktionsgeschwindigkeit zwischen 120 °C und 250 °C zunimmt und die scheinbare Aktivierungsenergie etwa 70 kJ mol⁻¹ beträgt. Propin reagiert bei Verwendung homogener Hg^{II}- oder Au^I-Katalysatoren um etwa eine Größenordnung schneller als Allen, bei Verwendung von Hemimorphit oder amorphem Zinksilicat jedoch reagiert Allen etwa 1.6mal schneller als Propin. Die Addition von

Methanol an Propin und/oder Allen verläuft sehr selektiv unter Bildung der Hauptprodukte 2-Methoxypropen und 2,2-Dimethoxypropan mit einer Gesamtselektivität von etwa 96 % (Schema 1).



Nebenprodukte



Schema 1. Haupt- und Nebenprodukte der Zinksilicat-katalysierten Addition von Methanol an Propin und/oder Allen.

Da Zinksilicate auch die reversible Addition von Methanol an 2-Methoxypropen sehr wirkungsvoll katalysieren, hängt das Ausbeuteverhältnis von 2-Methoxypropen und 2,2-Dimethoxypropan stark von den Reaktionsbedingungen ab. Bislang ist das Substratspektrum zwar noch nicht vollständig untersucht worden, jedoch ist bekannt, daß diese Silicate sowohl die Addition von Wasser an Propin/Allen unter Bildung von Aceton als auch die Reaktion von Ethanol, Propanol oder 1-Butanol mit Acetylen unter vorwiegender Bildung der entsprechenden Enolether katalysieren.

Da die Addition von Methanol an Propin oder Allen eine einfache Reaktion ist und da die Struktur der katalytisch aktiven Phase (Hemimorphit) genau bekannt ist,^[13] versuchten wir, mit Ab-initio-Rechnungen einen plausiblen Mechanismus für diese Reaktion zu entwickeln. In Hinblick auf die Natur des aktiven Metalls (Zn^{2+} mit einer abgeschlossenen d^{10} -Konfiguration) und auf den kleinen Reaktivitätsunterschied zwischen Propin und Allen scheint eine Aktivierung des Kohlenwasserstoffs unwahrscheinlich. Dagegen sind viele Fälle bekannt, in denen tetraedrisch koordiniertes Zink(II), wie es in Hemimorphit vorliegt, bei der homogenen Katalyse dazu dient, Wasser oder niedere Alkohole zu aktivieren.^[14c] Die besten Beispiele sind wahrscheinlich die Carboanhydrasen, eine Familie ubiquitärer Enzyme, die die Reaktion zwischen Wasser und CO_2 unter Bildung von Kohlensäure katalysieren.^[14] Das an Zink gebundene Wassermolekül in einer Carboanhydrase ist relativ acide, und die nach der Ionisierung gebildete Zinkhydroxidspezies reagiert mit CO_2 . Ein Netz von Wassermolekülen sorgt für die notwendige Protonenübertragung.^[14e,f, 15]

Welche Zinkatome in Hemimorphit könnten nun als aktive Zentren dienen? Elektronenbeugungsmessungen mit einem Transmissionselektronenmikroskop an aus unserer Synthese

gewonnenen Hemimorphit-Einkristallen ergaben, daß die am stärksten ausgeprägte Kristallfläche in unseren Kristallen der (0,1,0)-Ebene entspricht. Die Untersuchung eines Modells von wasserfreiem Hemimorphit (Abbildung 2) zeigt eindeutig, daß man durch Schneiden des Kristalls entlang der Miller-Ebene [0,2,0] eine stabile und energetisch günstige Kristallfläche (0,1,0) erhält.

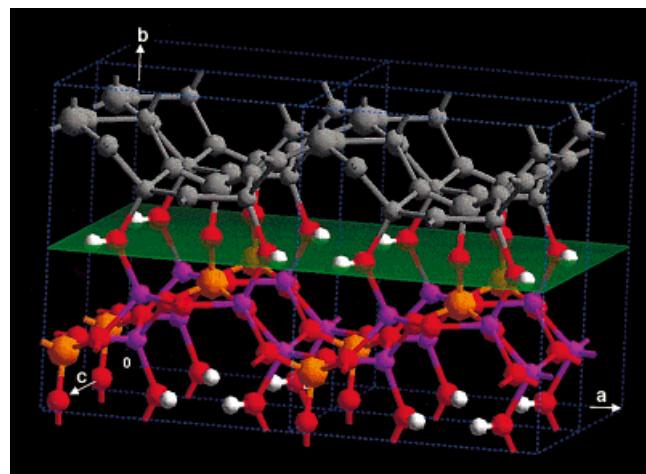


Abbildung 2. Bild der verlängerten Elementarzelle ($2a \times 2b \times c$) von Hemimorphit mit der Miller-Ebene [0,2,0] (grün). Bei der Spaltung erhält man aus dieser Ebene die Kristallfläche mit der niedrigsten Energie (0,1,0).

Unter dem Aspekt der Katalyse sieht diese Oberfläche sehr vielversprechend aus, da sie viele tetraedrisch koordinierte Zinkatome enthält, an denen eine der Koordinationsstellen von einem Wassermolekül besetzt ist. Rechnungen ergaben, daß dieses Wassermolekül locker gebunden ist und leicht gegen Methanol ausgetauscht werden kann. Dies ist zwar eine notwendige, aber keine hinreichende Bedingung für katalytische Aktivität. Wiederum lieferte die Analogie zur Carboanhydrase den entscheidenden Hinweis: Ein Hauptmerkmal dieser Enzyme ist die Gegenwart eines passend angeordneten Protonendonors. Erste Rechnungen für ein einfaches Modellsystem^[16] zeigten, daß das Protonen-liefernde Atom oberhalb des Zinkmethoxids lokalisiert sein sollte. Eine derartige Anordnung kann nicht innerhalb einer einzelnen Kristallebene gefunden werden. Die nächste naheliegende Position sollte in einer Stufe in der (0,1,0)-Oberfläche zu suchen sein, und tatsächlich findet man dort ein sterisch ungehindertes Zinkzentrum und eine Silanolgruppe als Protonendonator, die passend zueinander angeordnet sind (Abbildung 3).

Unser Modellsystem wurde folgendermaßen hergestellt: Zuerst entfernten wir von einem Einkristall mit $3 \times 3 \times 7$ Elementarzellen die Hälfte der oberen (0,1,0)-Schicht derart, daß alle Zn- und Si-Atome auf der Oberfläche das an sie gebundene Sauerstoffatom behielten. Dann wurden, um insgesamt Elektroneutralität zu gewährleisten, die verbleibenden freien Valenzen der angehängten Sauerstoffatome oder Hydroxygruppen durch Hinzufügen von Protonen abgesättigt. Dabei entstanden terminale OH-Gruppen an den Siliciumatomen und sowohl OH- als auch H_2O -Einheiten an

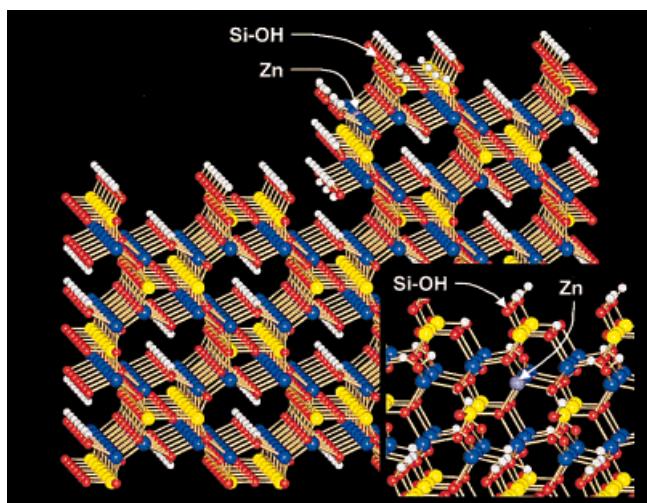


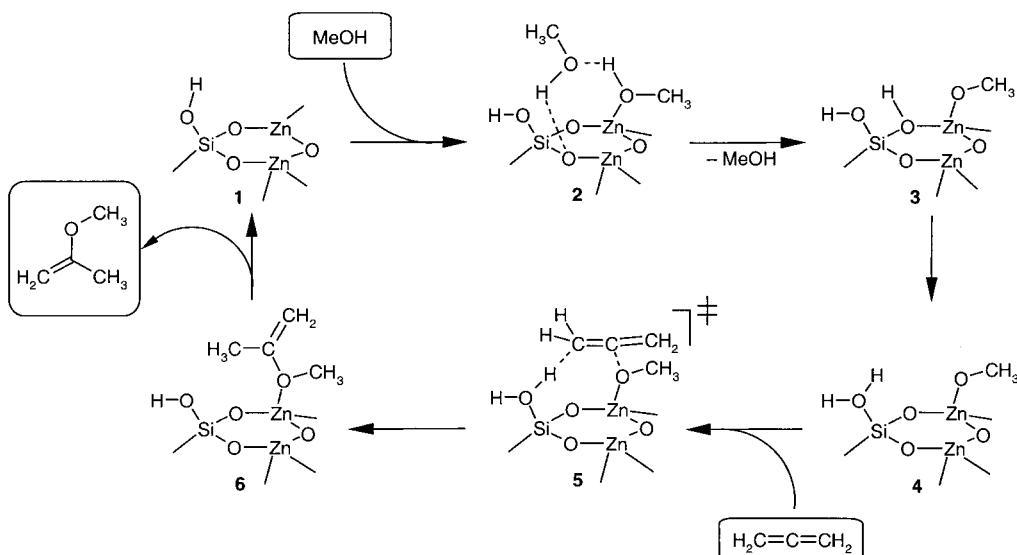
Abbildung 3. Struktur des den Rechnungen zugrundeliegenden Katalysatormodells. Gezeigt ist die Seitenansicht (entlang der c -Achse) einer Stufe auf der (0,1,0)-Oberfläche. Zu sehen sind das reaktive Zinkatom (violett) und die protonenliefernde SiOH-Gruppe. Der Einschub zeigt eine vergrößerte Frontalansicht (entlang der a -Achse) des reaktiven Zentrums. Zn: blau; Si: gelb; O: rot; H: weiß.

den Zinkatomen.^[17] Um das reaktive Zentrum zu bilden, wurde eine der Zink-gebundenen OH-Gruppen an der Stufe entfernt, wodurch ein kationisches Zinkzentrum entstand. Sämtliche Wassermoleküle in den Kanälen des Kristalls wurden ebenfalls entfernt, da sie während der Katalyse verlorengehen, wodurch die Kristallstruktur nur geringfügig beeinflußt wird.^[13b]

Da das resultierende Modellsystem (Abbildung 3) aus 2150 Atomen besteht und somit für eine vollständige Berechnung mit quantenmechanischen Methoden (QM) zu groß ist, wurde von uns ein Cluster um das reaktive Zentrum festgelegt, der quantenmechanisch berechnet wurde, wohingegen der Rest des Modells mit der einfacheren Kraftfeldmethode (Molekülmechanik, MM) berechnet wurde. Innerhalb dieses QM/MM-Hybrid-oder Einbettungs-Ansatzes kombinierten wir Dichtefunktionaltheorie(DFT)-Methoden^[18] des TURBOMOLE-Programmpakets^[19] für den QM-Teil mit dem universellen Kraftfeld (universal force field, UFF)^[20] des Cerius²-Softwarepakets^[21] für den MM-Teil.^[22] Der QM-Cluster enthält das reaktive Zinkatom und die es umgebende erste Schale aus Zink- und Siliciumatomen, die durch O-Atome und OH-Gruppen verbunden oder terminiert sind (insgesamt 33 Atome, ohne Reaktanden). Die Bindungen des QM-Clusters zum MM-Teil des Kristalls wurden bei

den QM-Berechnungen mit 14 Wasserstoffatomen gesättigt.^[29] Innerhalb der Strukturoptimierungen waren nur die QM-Atome relaxiert.

Der vorgeschlagene Reaktionsmechanismus (Schema 2), ein katalytischer Zyklus vom Langmuir-Rideal-Typ, beginnt an einem Zinkzentrum, das eine freie Koordinationsstelle trägt (**1**), an die in einer exothermen Reaktion (-171 kJ mol^{-1}) ein Methanolmolekül koordiniert. Aus geometrischen Gründen ist die direkte Übertragung des Protons vom Methanolliganden auf die Silanolgruppe unwahrscheinlich. Die Wasserstoffübertragung verläuft eher über einen Mechanismus, der durch ein zweites Methanolmoleköl unterstützt wird (\rightarrow **2**).^[30] Die Gesamtreaktion von **1** zu **2** ist den Rechnungen zufolge ebenfalls exotherm (-343 kJ mol^{-1}). In der endothermen Umwandlung von **2** zu **4** ($+134 \text{ kJ mol}^{-1}$) wird zuerst ein Proton auf das verbrückende Sauerstoffatom (\rightarrow **3**) und im zweiten Schritt auf die Silanolgruppe übertragen (\rightarrow **4**). Das Schlüsselintermediat **4** hat eine geeignete Struktur, um mit Allen in einer exothermen Reaktion (-117 kJ mol^{-1}) unter Bildung von 2-Methoxypropen zu reagieren, das an das Zinkzentrum koordiniert ist (\rightarrow **6**). Da für diese Reaktion



Schema 2. Zusammenfassung des für die Addition von Methanol an Allen anhand von Rechnungen vorgeschlagenen Mechanismus. Die gezeigten Spezies sind alle kationisch.

offensichtlich keine Aktivierungsenergie erforderlich ist,^[31] wird die experimentell bestimmte Aktivierungsenergie (70 kJ mol^{-1})^[32] entweder für die Desorption des Produkts benötigt, die den Rechnungen zufolge endotherm verläuft ($+190 \text{ kJ mol}^{-1}$), oder (wahrscheinlicher) für die Methanoldissoziation. Dieser Befund ist eine Parallele zum Mechanismus der Carboanhydrase, bei denen der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ein Protonentransfer und nicht der Angriff des zinkgebundenen Hydroxidions auf das CO₂-Moleköl ist.^[14d-f]

Die Ergebnisse unserer Berechnungen zeigen, daß ein energetisch möglicher Weg für die Methanolaktivierung existiert. Die erstaunliche Parallele zwischen den Katalysen wegen bei Hemimorphit und dem des Zink-Enzyms Car-

boanhadrase stützt den vorgeschlagenen und berechneten Mechanismus.

Experimentelles

Standardvorschrift für die Addition von Methanol an Propin/Allen-Mischungen: Die beschriebenen Ergebnisse wurden mit einer C₃-Fraktion der folgenden, ungefähren Zusammensetzung (Vol.-%) erhalten: Propin (32), Allen (24), Propen und Propan (44), C₄-Kohlenwasserstoffe (<2). Die Reaktion wurde in einem Differential-Kreislaufreaktor durchgeführt, der für Reaktionen mit heterogenen Katalysatoren in der Gasphase entworfen worden war.^[33] Die Produkte wurden durch On-line-Gaschromatographie mit Cyclohexan als internem Standard analysiert. Ein typisches Experiment wurde bei 170°C und 1.15 bar mit Hemimorphit als Katalysator (57.2 g; Extrudat, Partikelgröße 2 mm) durchgeführt. Das zugeführte Gasgemisch enthielt Propin/Propadien (1.58 mmol min⁻¹), Methanol (2.95 mmol min⁻¹), Cyclohexan (0.3 mmol min⁻¹), die Gasvolumengeschwindigkeit betrug 140 h⁻¹. Propin und Allen wurden zu 72% bzw. 85% umgesetzt. Zusammensetzung der Produktmischung: 77% 2-Methoxypropen, 19% 2,2-Dimethoxypropan, 2% cis- und trans-1-Methoxypropen, 1% Aceton, insgesamt 0.3% Propin/Allen-Dimere und -Trimere (Hex-2-en-4-in, 2-Methylpent-1-en-3-in, Mesitylen (1,3,5-Trimethylbenzol)), 0.05% Dimethylether und 0.1% 1,1-Dimethoxypropan.

Eingegangen am 30. November 1998 [Z12725]

International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 1401–1405

Stichwörter: Additionen • Alkine • Alkohole • Allene • Heterogene Katalyse

- [1] J. H. Teles, S. Brode, M. Chabanas, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 1475; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 1416, zit. Lit.
- [2] W. Reppe, *Liebigs Ann. Chem.* **1956**, *601*, 81.
- [3] G. Roscher in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Vol. A27 (Hrsg.: B. Elvers, S. Hawkins), VCH, Weinheim, **1996**, S. 419–434.
- [4] a) O. N. Temkin, G. K. Sestakov, L. D. Kuprijanova, A. M. Taber, S. S. Zukovskij, B. A. Agre, V. I. Sorokin, V. I. Zavorotov, E. V. Pinchasik, V. E. Vasserberg, DD 265289 A3, **1985** [*Chem. Abstr.* **1990**, *112*, 54987b]; b) O. N. Temkin, G. K. Sestakov, I. V. Kolecic, A. M. Taber, L. D. Kuprijanova, N. I. Anochina, DD 267629 A3, **1985** [*Chem. Abstr.* **1990**, *112*, 54986a].
- [5] Die Untersuchungen, die bei Shell über Pd-katalysierte Carbonylierung von Propin zu Methylmethacrylat durchgeführt wurden, sind eine Ausnahme; vgl. z. B. J. Keijser, P. Arnoldy, M. J. Doyle, E. Drent, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1996**, *115*, 248.
- [6] Beispielsweise als Schutzgruppe bei der Synthese von Indinavir, einem neuen HIV-Protease-Inhibitor von Merck, Sharp & Dohme: T. R. Verhoeven (Merck & Co.), US 5420353, **1995** [*Chem. Abstr.* **1995**, *123*, 314545].
- [7] Messungen mit der dynamischen Differenzkalorimetrie-Thermogravimetrie (DSC-TG) ergeben, daß basisches Zinkcarbonat (ZnCO₃ · 2Zn(OH)₂ · H₂O) beim Erhitzen auf über 270°C vollständig in Zinkoxid umgewandelt wird.
- [8] a) N. A. Toporov, V. P. Barzakovsii, V. V. Lapin, N. N. Kurtseva in *Handbook of Phase Diagrams of Silicate Systems*, Vol. 1 (Hrsg.: N. A. Toporov), Izdatel'stvo Nauka Leningradskoe Otdelenie, Leningrad, **1969**, S. 44–46; b) D. M. Roy, F. A. Mumpton, *Econ. Geol.* **1956**, *51*, 432; c) C. Hang, M. A. Simonov, N. V. Belov, *Sov. Phys. Crystallogr.* **1970**, *15*, 387; d) A. G. Merkulov, B. S. Khristoforov, *Izv. Sib. Otd. Akad. Nauk SSSR Ser. Khim. Nauk* **1969**, *70*; e) T. Baird, A. G. C. Smith, D. S. Snell in *Proc. 8th Int. Symp. React. Solids* (Hrsg.: J. Wood, O. Lindqvist, C. Helgesson), Plenum, New York, **1997**, S. 337–342; f) P. Taylor, D. G. Owen, *Polyhedron* **1984**, *3*, 151; g) H. Nagata, M. Matsunaga, K. Hosokawa, *Zairyo-to-Kankyo* **1993**, *42*, 225; h) G. G. Babayan, V. D. Galstyan, O. B. Oganesyan, A. A. Kazinyan, N. S. Vlasova, *Arm. Khim. Zh.* **1971**, *24*, 117; i) A. G. Merkulov, B. S. Khristoforov, *Tr. 8th Soveshch. Eksp. Tekh. Mineral. Petrogr.* (Hrsg.: V. V. Lapin), Nauka, Moskau, **1971**, S. 322–328.
- [9] Willemit wurde wie in Lit. [33d] beschrieben hergestellt (Beispiel 5). Das XRD-Linienspektrum war mit dem des Eintrags Nr. 37-1485 der JCPDS-ICDD-Datenbank identisch (**1995**).
- [10] β-Zinkorthosilicat wurde wie unter [33d] beschrieben dargestellt (Beispiel 4). Das XRD-Linienspektrum war mit dem des Eintrags Nr. 14-0653 der JCPDS-ICDD-Datenbank identisch (**1995**).
- [11] Sauconit wurde wie in Lit. [33d] beschrieben hergestellt (Beispiel 6). Das XRD-Linienspektrum war mit dem des Eintrags Nr. 29-1393 der JCPDS-ICDD-Datenbank identisch (**1995**).
- [12] Hemimorphit wurde durch Umsetzung von Natriumsilicat und Zinknitrat (Molverhältnis Zn:Si = 2) in wässriger Lösung hergestellt, wobei ein amorpher, weißer Niederschlag entsteht. Dann wird die Suspension 24 Stunden auf 90°C erhitzt. Für Einzelheiten siehe Lit. [33d] (Beispiel 1). Das XRD-Linienspektrum war mit dem des Eintrags Nr. 5-0555 der JCPDS-ICDD-Datenbank identisch (**1995**).
- [13] a) R. J. Hill, G. V. Gibbs, J. R. Craig, F. K. Ross, J. M. Williams, *Z. Kristallogr.* **1977**, *146*, 241; b) B. J. Cooper, G. V. Gibbs, F. K. Ross, *Z. Kristallogr.* **1981**, *156*, 305.
- [14] a) Für eine Übersicht siehe: S. J. Dodgson, R. E. Tashian, G. Gros, N. D. Carter, *The Carbonic Anhydrases*, Plenum, New York, **1991**; b) W. Kaim, B. Schwederski, *Bioanorganische Chemie*, 1. Aufl., Teubner, Stuttgart, **1991**, S. 247–267; c) V. McKee, *Adv. Inorg. Chem.* **1993**, *40*, 323; d) D. N. Silverman, S. Lindskog, *Acc. Chem. Res.* **1988**, *21*, 30; e) Y.-J. Zheng, K. M. Merz, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 10498; f) D. Lu, G. A. Voth, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 4006.
- [15] Die Analogie geht sogar noch weiter, da CO₂ und Allen isoelektronisch sind.
- [16] Als Modellsystem berechneten wir den Verlauf der Reaktion zwischen Tris(pyrazolyl)hydroboratozink(II)-methoxid, Allen und NH₄⁺ als Protonenlieferant unter Bildung von an Zink gebundenem 2-Methoxypropen und NH₃, die den Rechnungen zufolge keine Aktivierungsenergie benötigt. Der Winkel zwischen dem Zinkzentrum, dem Methoxid-Sauerstoffatom und dem protonenliefernden Atom sollte ca. 12 ± 3°, der Abstand zwischen dem Zinkzentrum und dem Stickstoffatom ca. 5.4 ± 0.2 Å betragen.
- [17] Die Lagen der Wasserstoffatome wurden mit dem universellen Kraftfeld (UFF) optimiert.^[20]
- [18] a) P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev. B* **1964**, *136*, 864; b) W. Kohn, L. J. Sham, *Phys. Rev. A* **1965**, *140*, 1133.
- [19] a) R. Ahlrichs, M. Bär, M. Häser, H. Horn, C. Kölmel, *Chem. Phys. Lett.* **1989**, *162*, 165; b) R. Ahlrichs, M. von Arnim in *Methods and Techniques in Computational Chemistry: METECC-95*, (Hrsg.: E. Clementi, G. Corongiu), STEF, Cagliari, **1995**, S. 509.
- [20] A. K. Rappé, C. J. Casewit, K. S. Colwell, W. A. Goddard, W. M. Skiff, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 10024.
- [21] Cerius², Version 3.5, Molecular Simulations Inc., San Diego, USA.
- [22] Die DFT-Rechnungen erfolgten mit der RI-Annäherung^[23] unter Verwendung von Funktionen von Becke und Perdew (B-P),^[24] dem Gitter m3 von TURBOMOLE,^[25] getrennten Valenz-Basisätzen^[26] mit Polarisationsfunktionen für Nichtwasserstoffatome bei der Strukturoptimierung und dreifachen Zeta-Valenz-Basisätzen^[27] mit Polarisationsfunktionen für alle Atome bei der Berechnung der Gesamtenergie. Die Ladungen für die UFF-Berechnungen wurden mit der Ladungsausgleichsmethode bestimmt.^[28]
- [23] a) K. Eichhorn, O. Treutler, H. Öhm, M. Häser, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *242*, 652; b) K. Eichhorn, F. Weigend, O. Treutler, R. Ahlrichs, *Theoret. Chim. Acta* **1997**, *97*, 119.
- [24] a) A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **1988**, *38*, 3098; b) J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* **1986**, *33*, 8822; J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* **1986**, *34*, 7406(E).
- [25] O. Treutler, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1995**, *102*, 346.
- [26] A. Schäfer, H. Horn, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1992**, *97*, 2571.
- [27] A. Schäfer, C. Huber, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1994**, *100*, 5829.
- [28] A. K. Rappé, W. A. Goddard, *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 3358.
- [29] Die Kernladungen der die Wasserstoffatome verbindenden Atome wurden gemäß des formalen Ladungsbeitrags der Zink- (0.5) und Siliciumatome (1.0), die sie ersetzen, angepaßt. Diese Atome, die als Bindeglieder dienen, wurden in die Orientierung der ersetzen Atome plaziert, wobei der O-H-Abstand auf dem DFT-Niveau optimiert wurde. Die Positionen der verbindenden Atome wurden in allen folgenden Rechnungen beibehalten.
- [30] Diese Sichtweise ist sehr vereinfacht. Wahrscheinlich können sich die Protonen selbst über die an der Oberfläche verfügbaren Sauerstoff-

atome verteilen. Die Reaktion wird nur ablaufen, wenn die richtige Silanolgruppe ein Proton trägt. Die Aktivierungsbarrieren für die Protonenübertragungen haben wir im Rahmen dieser Arbeit nicht untersucht.

- [31] Da die Aktivierungsentropie negativ sein sollte, wird es immer noch eine Gibbs-Aktivierungsenergie (ΔG^\ddagger) geben.
- [32] Die Reaktion ist nach ersten Ergebnissen aus Kinetikuntersuchungen erster Ordnung bezüglich des Partialdrucks von Methanol und kleiner als erster Ordnung bezüglich des Partialdrucks von Allen. Methanol bewirkt eine ausgeprägte Hemmung, 2-Methoxypropen nicht, obwohl die berechnete Desorptionsenergie für 2-Methoxypropen um 19 kJ mol^{-1} größer ist als die für Methanol. Möglicherweise lässt sich dies mit einer Produktdesorption über einen Additions-Eliminierungs-Mechanismus erklären.
- [33] a) J. H. Teles, N. Rieber, K. Breuer, C. W. Rieker, D. Demuth, H. Hibst, A. Hagemeyer (BASF AG), EP 0887331 A1, **1998** [Chem. Abstr. **1999**, *130*, 83191]; b) J. H. Teles, N. Rieber, K. Breuer, D. Demuth, H. Hibst, H. Etzrodt, U. Rheude (BASF AG), WO 9858894 A1, **1998** [Chem. Abstr. **1999**, *130*, 68148]; c) J. H. Teles, N. Rieber, K. Breuer, D. Demuth, H. Hibst (BASF AG), EP 0887332 A1, **1998** [Chem. Abstr. **1999**, *130*, 83192]; d) J. H. Teles, K. Breuer, N. Rieber, H. Hibst, D. Demuth, A. Hagemeyer (BASF AG), EP 0887330 A1, **1998** [Chem. Abstr. **1999**, *130*, 83190].

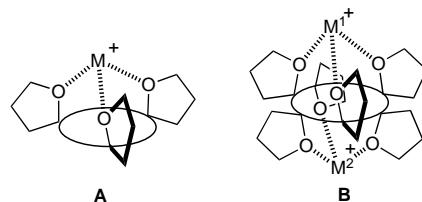
Ein gürtelförmiger, monofacialer Ionophor mit hoher Selektivität für die Komplexierung von Lithiumionen**

Leo A. Paquette,* Jinsung Tae, Eugene R. Hickey und Robin D. Rogers

Die Suche nach neuen Liganden, die selektiv bestimmte Metallionen binden können, geht in schnellem Tempo voran.^[1, 2] Dabei werden Unterschiede in den Komplexstabilitäten festgestellt, die allgemein auf die Form, die Größe des Hohlraums und die konformative Flexibilität des jeweiligen makrocyclischen Ethers zurückgeführt werden.^[3] Für ausgewählte Beispiele wurden Wechselwirkungsenergien mit Kraftfeld-^[4] und Moleküldynamik-Rechnungen bestimmt.^[5] Dennoch sind quantitative Methoden zur Vorhersage des Zusammenhangs zwischen Bindungsstabilität und dreidimensionalen Eigenschaften eines Kronenethers erst seit relativ kurzer Zeit bekannt.^[6]

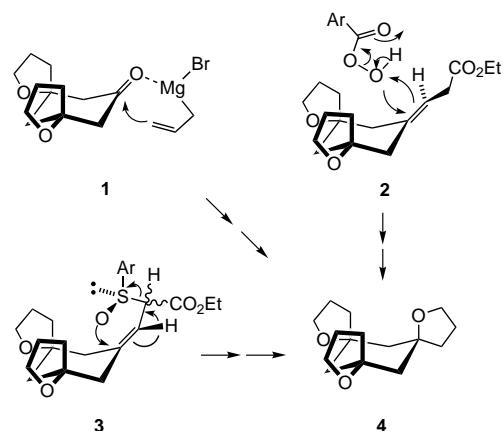
Vor einigen Jahren schlugen wir vor, daß die hohe Bindungseffizienz von Tetrahydrofuranen dadurch genutzt werden kann, daß diese Baueinheiten in gürtelförmige, spirocyclische Netze eingebunden werden.^[7] Der Substitu-

tionsgrad, die Positionen der Sauerstoffatome und die relative Konfiguration sind dabei die wichtigsten Kriterien für ein rationales Design. Es wurde erwartet, daß so ein erhöhter Grad an struktureller Präorganisation zu erreichen sei, der mit einer verbesserten Selektivität der Bindung von Metallionen verbunden wäre. Darüber hinaus können solche neuen Strukturen in einzigartiger Weise maßgeschneidert werden, um als einseitig komplexierende (monofaciale; wie in **A**)^[8] oder als zweiseitig komplexierende Ionophore (bifaciale; siehe **B**) zu wirken.^[9] Die letztgenannte Verbindungsklasse



bietet zusätzlich die interessante Möglichkeit, zwei verschiedene Metallionen einzuschließen und Leiterpolymere zu entwickeln, die abwechselnd aus Liganden und M^+ -Ionen bestehen. Wir beschreiben hier die Synthese und die kristallographische Charakterisierung von *cis,cis*-1,8,14-Trioxatrispiro[4.1.4.1]octadecan **9**, die Bestimmung der außergewöhnlichen Selektivität seiner Bindung an Alkalimetallionen und die rechnerische Quantifizierung der strukturellen Voraussetzungen für die Wechselwirkung zwischen Metallionen und dem Donor.

Mit der Entdeckung, daß *cis*-Dispirocyclohexanon **1**^[10] ausschließlich aus äquatorialer Richtung nucleophil angegriffen wird und daß seine *exo*-Methylenderivate **2** und **3** glatt auf der gegenüberliegenden Seite des π -Systems reagieren (Schema 1), ergab sich die Schlußfolgerung, daß die Bildung des



Schema 1. π -Faciale Stereoselektivität des Angriffs auf *cis*-Dispirocyclohexanon **1** und dessen *exo*-Methylen-Derivate **2** und **3**.

cis,trans-Trispiroprodukte **4** umgangen und auf ein besseres Prinzip zur Stereokontrolle zurückgegriffen werden mußte. Der silylgeschützte 3-Hydroxypropyl-Substituent in **5** erwies sich für diesen Zweck als gut geeignet. Die räumlich anspruchsvolle Seitenkette garantierte erwartungsgemäß die Besetzung der äquatorialen Position. Dies ermöglichte eine

[*] Prof. L. A. Paquette, J. Tae, Dr. E. R. Hickey

Evans Chemical Laboratories

The Ohio State University

Columbus, OH 43210 (USA)

Fax: (+1) 614-292-1685

E-mail: paquette.1@osu.edu

Prof. R. D. Rogers

Department of Chemistry

The University of Alabama

Tuscaloosa, AL 35487 (USA)

[**] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation und vom Paquette Research Fund gefördert.