

lisation mit der Umwandlung eines hohen Anteils hexakoordinierter Al-Atome in tetrakoordinierte einhergehen. Unsere experimentellen Befunde bestätigen dies und lassen als Zwischenstufe γ - Al_2O_3 erkennen. Im ^{29}Si -MAS-NMR-Spektrum von kristallinem Mullit (Fig. 2a; T_1 beträgt einige Sekunden) erscheint nur ein Signal bei $\delta = -86.0 \pm 1$, d.h. alle Si-Atome haben im Endprodukt gleiche Umgebung. Die Zuordnung des Signals zu Si(4Al) ist mit dem angenommenen Strukturmodell konsistent.

Eingegangen am 28. Februar 1983 [Z 293]

CAS-Registry-Nummern:

Al: 7429-90-5 / Mullit: 1302-93-8.

- [1] a) E. R. Andrew, *Int. Rev. Phys. Chem.* 1 (1981) 195; b) C. A. Fyfe, J. M. Thomas, J. Klinowski, G. C. Gobbi, *Angew. Chem.* 95 (1983) 257; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 259; und zit. Lit.
 [2] a) C. A. Fyfe, G. C. Gobbi, unveröffentlicht; S. Schramm, E. Oldfield, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1982, 980; b) D. W. Sindorf, G. E. Maciel, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 7606; 103 (1981) 4263; *J. Phys. Chem.* 86 (1982) 5218; G. E. Maciel, D. W. Sindorf, V. J. Bartuska, *J. Chromatogr.* 205 (1981) 438; C. A. Fyfe, G. C. Gobbi, G. J. Kennedy, unveröffentlicht; c) E. Lippmaa, M. Mägi, M. Tarmak, W. Wieker, A.-R. Grimmer, *Cement Concrete Res.* 12 (1982) 597.
 [3] J. Klinowski, J. M. Thomas, C. A. Fyfe, G. C. Gobbi, unveröffentlicht.
 [4] C. A. Fyfe, G. C. Gobbi, J. Klinowski, J. M. Thomas, S. Ramdas, *Nature (London)* 296 (1982) 530.
 [5] W. A. Deer, R. A. Howie, J. Zussman: *An Introduction to the Rock-Forming Minerals*, Longman, London 1966.

Schonende Herstellung und Charakterisierung ligandenfreier Metallcluster in Zeolithen sowie ihre Verwendung als Katalysatoren für die selektive Reduktion von CO zu Buten**

Von Linda F. Nazar, Geoffrey A. Ozin*, François Hugues, John Godber und Denis Rancourt

Wir berichten über die Entwicklung einer neuen und vielseitigen Methode zur schonenden Herstellung nullwertiger Metallcluster in Zeolithen. Durch Metallatom-Kondensation in Lösung werden zuerst äußerst labile Organometall-Spezies erzeugt, die als Metallatom-Überträger fungieren. Viele Metalle können bei dieser Methode verwendet werden. Größe und Stabilität bestimmen die Wahl der Organometallverbindung; sie muß klein genug sein, um in den α -Käfig der Zeolithe eindringen zu können (für NaY beträgt der Durchmesser der „Öffnungen“ 7.4 Å) und so labil, daß sie bei Raumtemperatur oder darunter unter Freisetzung der organischen Liganden zerfällt. Diese Bedingungen erfüllt für Eisen und Cobalt der jeweilige Bis(toluol)metall(0)-Komplex; die längste Achse ist jeweils ca. 7 Å lang, und die Verbindungen zerfallen zwischen -30 und -50°C ^[1].

An einer frisch bereiteten Fe_n^0/NaY -Probe läßt sich durch Mößbauer-Spektroskopie nachweisen, daß Fe nicht mehr als Bis(toluol)eisen(0) vorliegt^[2], daß keine Oxidation während der Herstellung der Probe stattfindet, und daß die Fe_n^0 -Partikeln im Durchschnitt relativ klein und superparamagnetisch sind. Dies ist in Einklang mit den Ergebnissen der Ferromagnetischen Resonanz-Spektroskopie.

[*] Prof. Dr. G. A. Ozin, L. F. Nazar, Dr. F. Hugues, J. Godber
 Lash Miller Laboratories, University of Toronto
 80 St. George Street, Toronto, Ontario, M5S 1A1 (Kanada)
 D. Rancourt
 Physics Department, University of Toronto

[**] Diese Arbeit wurde vom Natural Sciences and Engineering Research Council (NSERC), Strategic Energy Programme (Canada), unterstützt. F. H. dankt dem französisch-kanadischen Kulturaustauschprogramm für Unterstützung, L. F. N. dem NSERC für ein Stipendium. Dr. W. Pearce und Dr. J. Daniels, Toronto, danken wir für Hilfe bei magnetischen Messungen und der Mößbauer-Spektroskopie.

Die Durchmesser der Eisencluster wurden aus den Magnetisierungskurven mehrerer Fe_n^0/NaY -Proben ermittelt, wobei die Tieffeld(d_{LF})- und Hochfeld(d_{HF})-Näherung der Langevin-Gleichung für superparamagnetische Teilchen verwendet wurde. d_{LF} und d_{HF} liegen zwischen 4 und 11 Å (Durchschnitt ≈ 6 –7 Å); in Einklang mit den Mößbauer-Spektren liegen ca. 80–90% des Eisens in Form dieser kleinen Eisencluster vor. Der Durchmesser des Superkäfes von Zeolith Y beträgt zwar gerade etwas weniger als 12 Å, doch ist dies kein Beweis dafür, daß sich die Cluster wirklich in α -Käfigen des Zeoliths befinden. Sehr große Quadrupolaufspaltungen in den Mößbauer-Spektren und katalytische Eigenschaften sprechen jedoch dafür.

Anhand von Metallanalysen zeigt sich, daß die Fe_n^0/NaY - und Co_n^0/NaY -Proben die Organometall-Spezies um den Faktor 5 stärker adsorbieren als Toluol; wir vermuten, daß die Wechselwirkung zwischen Na^+ -Ionen des Zeoliths und dem komplexierten Toluol stärker ist als zwischen Na^+ und freiem Toluol^[12].

Fe_n^0/NaY - und Co_n^0/NaY -Proben mit 0.5 Gew.-% Fe bzw. 2.4 Gew.-% Co sind in der Fischer-Tropsch-Synthese (Durchfluß-Mikroreaktor mit Gaschromatograph) oberhalb 230°C und 1 atm katalytisch aktiv.

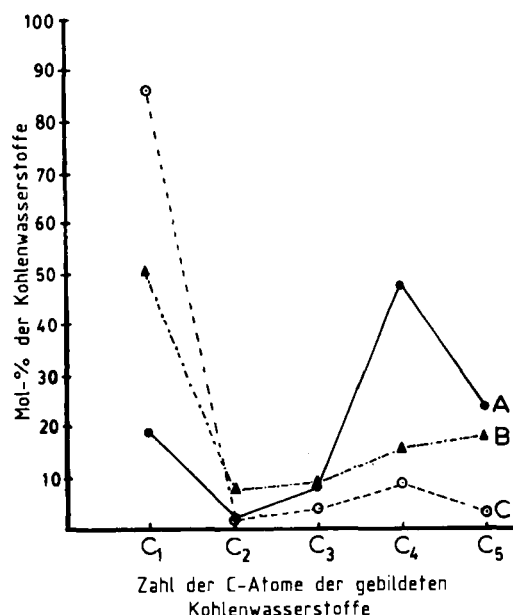


Fig. 41. Produktverteilung bei der Fischer-Tropsch-Synthese mit Fe_n^0/NaY -Katalysatoren. A) Normalprobe (siehe Supplement), 250°C , $\text{CO}/\text{H}_2 = 1:2$, 0.15% Umsatz; 1-Buten: 10.4 Mol-%, Isobuten: 5.0%, *trans*-2-Buten: 16.2%, *cis*-2-Buten: 15.4%. B) Normalprobe, 300°C , $\text{CO}/\text{H}_2 = 1:2$, 0.10% Umsatz. C) Probe P, 250°C , $\text{CO}/\text{H}_2 = 1:2$, 0.02% Umsatz.

Die Verteilung der entstehenden Kohlenwasserstoffe bei ca. 250°C zeigt kein Schulz-Flory-Verhalten^[13]. Der Anteil an C_4 -Kohlenwasserstoffen ist mit ca. 50 bzw. 70 Mol-% hoch, der Anteil an CH_4 gering (Fig. 41A und Fig. 41IA). Bei 290 – 300°C ist der Anteil an CH_4 größer, der an C_4 -Kohlenwasserstoffen kleiner und die Selektivität insgesamt schlechter (Fig. 41B und Fig. 41IB). Eine Zeolithprobe (P), die auf der Oberfläche große Eisencluster trägt – hergestellt durch Erwärmen des Bis(toluol)eisen(0)-Zeolith-Gemischs während der Filtration auf Raumtemperatur –, ergibt bei 250°C einen sehr hohen Anteil an CH_4 und einen sehr geringen an C_4 -Produkten (Fig. 41C). Die Befunde bei 250°C sprechen für sehr kleine Fe^0 - und Co^0 -Cluster in den Zeolith-Superkäfes. Bei höheren Temperaturen beginnen die kleinen Cluster zu wandern, und es treten Sinterprozesse auf; dabei entstehen – wahrscheinlich auf der

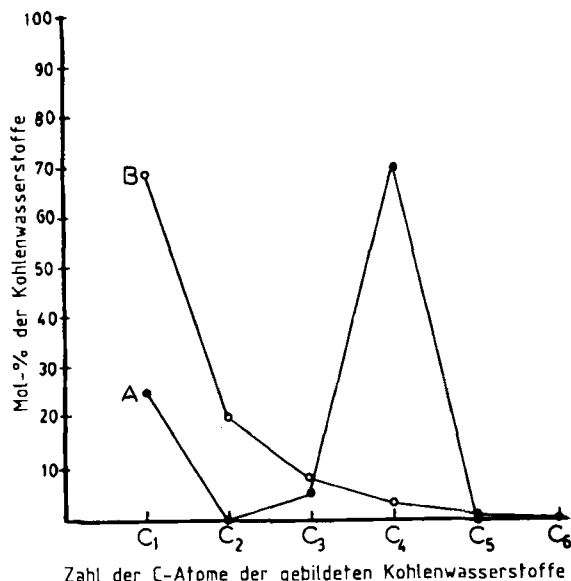


Fig. 41I. Produktverteilung bei der Fischer-Tropsch-Synthese mit Co^0/NaY -Katalysatoren. A) Normalprobe, 247°C , $\text{CO}/\text{H}_2 = 1:2$, 0.02% Umsatz; 1-Buten: 33 Mol-%, Isobuten: 3%, *trans*-2-Buten: 18.5%, *cis*-2-Buten: 15.5%. B) Normalprobe, 290°C , $\text{Co}/\text{H}_2 = 1:2$, 0.04% Umsatz.

Zeolithoberfläche – große Metallcluster, die bei der Fischer-Tropsch-Synthese den höheren Methananteil verursachen.

Zeolithe mit kleinen Eisen- bzw. Cobaltclustern (Fe^0/NaY bzw. Co^0/NaY) haben sich somit als interessante Katalysatoren für die Umwandlung von CO/H_2 -Gemischen in Kohlenwasserstoffe erwiesen; der Prozeß zeigt eine Selektivität für C_4 -Produkte. Diese Ergebnisse bestätigen die Hypothese von Jacobs et al.^[15], daß die Produktverteilung bei der Fischer-Tropsch-Synthese direkt von der Größe der Metallpartikeln abhängt.

Eingegangen am 1. März 1983 [Z 297]

Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:
Angew. Chem. Suppl. 1983, 898–919

- [1] L. F. Nazar, G. A. Ozin, C. G. Francis, M. P. Andrews, H. X. Huber, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 2453; L. F. Nazar, G. A. Ozin, P. A. Montano, unveröffentlicht; J. Godber, G. A. Ozin, unveröffentlicht; A. L. Shober, *Diss. Abstr.* 1982, 367.
[2] P. Michaud, J. P. Mariot, F. Varret, D. Astruc, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1982, 1383.
[12] H. Lechert, K. P. Wittern, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 82 (1978) 1054; H. Lechert, K. P. Wittern, W. Schweitzer, *Acta Phys. Chem.* 24 (1978) 201.
[13] P. Biloen, W. M. H. Sachtler, *Adv. Catal.* 30 (1981) 165, zit. Lit.
[15] P. A. Jacobs, H. H. Nijs, *J. Catal.* 65 (1980) 328.

Synthese von Acylpolyaminen: Acetylspermidine und $\text{C}_{12:0}$ -Acarnidin**

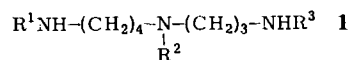
Von John Boukouvalas, Bernard T. Golding*,
Richard W. McCabe und Pritpal K. Slaich

Natürlich vorkommende Acylpolyamine, z.B. N^8 - und N^1 -Acetylspermidin **1a** bzw. **1b**^[1] und das Alkaloid May-

[*] Dr. B. T. Golding, Dr. J. Boukouvalas, Dr. R. W. McCabe,
P. K. Slaich
Department of Chemistry and Molecular Sciences,
University of Warwick, Coventry CV4 7AL (England)

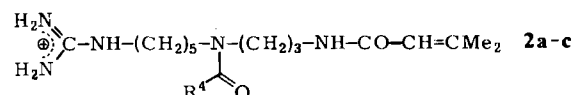
[**] Diese Arbeit wurde von SERC und Ciba-Geigy unterstützt. B. T. G. dankt Prof. R. Keese und Prof. R. Scheffold, Bern, in deren Laboratorium die elektrochemische Deblockierung untersucht werden konnte. Die Autoren danken Prof. K. L. Rinehart, Illinois, und Dr. M. H. G. Munro, Christchurch, für unveröffentlichte Informationen über Acarnidine.

tenin **1c** sowie die Acarnidine **2a–2c** aus dem Schwamm *Acarnus erithacus*^[4], haben potentielle klinische Anwendungen; somit sind wirkungsvolle Synthesen für diese Stoffklasse wünschenswert^[5]. Wir beschreiben nun am Beispiel von **1a** und **1b** sowie $\text{C}_{12:0}$ -Acarnidin **2a** eine generelle, konvergente Synthese für Acylpolyamine. Bei der Herstellung von **2a** bewährte sich die reduktive elektrochemische Spaltung eines Nitroguanidins.



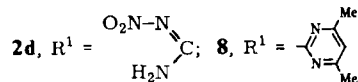
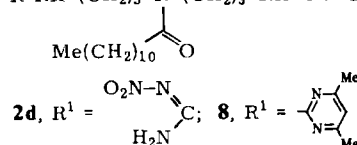
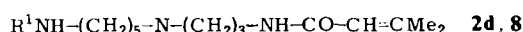
1a, $\text{R}^1 = \text{MeCO}$, $\text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{H}$; **1b**, $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{H}$, $\text{R}^3 = \text{MeCO}$

1c, $\text{R}^1 = \text{R}^3 = \text{PhCH}=\text{CHCO}$, $\text{R}^2 = \text{H}$



2a, $\text{R}^4 = \text{Me}(\text{CH}_2)_{10}$; **2b**, $\text{R}^4 = \text{Me}(\text{CH}_2)_5\text{CH}^Z\text{CH}(\text{CH}_2)_3$

2c, $\text{R}^4 = \text{EtCH}^Z\text{CHCH}_2\text{CH}^Z\text{CH}(\text{CH}_2)_2\text{CH}^Z\text{CH}(\text{CH}_2)_2$

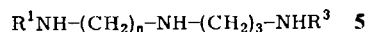


Zunächst erzeugten wir die Propanale **3a–3c** (Ausbeute z.B. an **3b** 77%) durch Acylierung von 3,3-Diethoxypropylamin und Hydrolyse der erhaltenen Acylaminoacetale mit wäßrigem Dioxan (1:1) in Gegenwart von HCl als Katalysator.



3a, $\text{R} = \text{PhCH}_2\text{O}$; **3b**, $\text{R} = \text{Me}$; **3c**, $\text{R} = \text{Me}_2\text{C}=\text{CH}$

Synthese von 1a und 1b: Kondensation von **3a** mit *N*-(4-Aminobutyl)acetamid (Molverhältnis 1:1) in CH_2Cl_2 ergab die Schiff-Base **4a**, die sofort mit NaBH_4 zum Amin **5a** reduziert wurde (47% bezogen auf **3a**). Bei der Hydrogenolyse von **5a** ließ sich **1a** (70%) als Dihydrochlorid isolieren; ähnlich erhielten wir das Dihydrochlorid von **1b** (41% bezogen auf **3b**).



4a, 5a, $n = 4$, $\text{R}^1 = \text{MeCO}$, $\text{R}^3 = \text{PhCH}_2\text{OCO}$

4b, 5b, $n = 4$, $\text{R}^1 = \text{PhCH}_2\text{OCO}$, $\text{R}^3 = \text{MeCO}$

4c, 5c, $n = 5$, $\text{R}^1 = \begin{array}{c} \text{O}_2\text{N}-\text{N} \\ \text{H}_2\text{N} \end{array} \text{C}$, $\text{R}^3 = \text{Me}_2\text{C}=\text{CHCO}$

Synthese von 2a: Blunt et al.^[13] haben kürzlich einen Weg zu **2a** und analogen Verbindungen beschrieben. – Bei unserer Synthese schützten wir die Guanidinofunktion durch eine *N*-Nitrogruppe, wie sie bereits zum Schutz des Argininrestes in Peptiden verwendet worden ist^[14]. Bei dieser Strategie stört die Basizität der Guanidinogruppe nicht. Außerdem ist die Deblockierung vorteilhafterweise der letzte Schritt.

