

als Edukten erhielten wir die Produkte **4a**, **4i** und **4j** in guten Ausbeuten. Methylvinylketon als Elektrophil anstelle von Benzaldehyd reagiert unter den gleichen Bedingungen mit Benzyllithium unter 1,2-Addition an die Carbonylgruppe zu 2-Methyl-1-phenyl-3-but-en-2-ol (Ausbeute 44% bezogen auf **5a**).

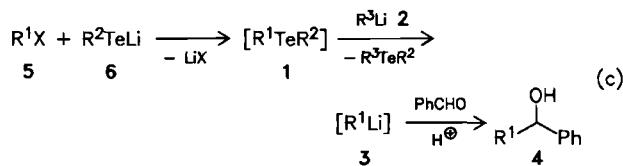


Tabelle I. Lithium-Tellur-Austausch; Reaktionstypen (a)-(c). Bedingungen siehe Arbeitsvorschrift.

Typ	R ¹	R ²	R ³	X	Reaktion	Ausb. [%]
(a)	PhCH ₂	nBu	nBu	—	1a → 4a	74
(a)	Ph	nPr	nBu	—	1b → 4b	77
(a)	PhCH=CH (Z)	Ph	nBu	—	1c → 4c	89
(a)	PhC≡C	Ph	nBu	—	1d → 4d	89
(a)	PhCH ₂ OCH ₂	nBu	nBu	—	1e → 4e	66
(a)	Me ₂ SiCH ₂	nBu	nBu	—	1f → 4f	89
(b)	Ph	Ph	nBu	—	1g → 4b	80
(b)	Ph	Ph	tBu	—	1g → 4b	72
(b)	nBu	nBu	sBu	—	1h → 4h	86
(c)	PhCH ₂	Ph	Ph	Br	5a → 4a	72
(c)	CH ₂ =CHCH ₂	Ph	Ph	Br	5i → 4i	96
(c)	nPr	sBu	sBu	I	5j → 4j	84

Die hier beschriebene Eintopfreaktion ist bequem durchführbar und ist speziell in den Fällen nützlich, in denen – wie bei der Herstellung von Benzyl- und Allyllithiumverbindungen – ein Lithium-Halogen-Austausch nicht direkt vorgenommen werden kann^[5]. Während mehrfach über den Lithium-Selen-Austausch berichtet worden ist^[6], waren Beispiele für den Lithium-Tellur-Austausch bisher rar^[7]. Wir untersuchen derzeit den Anwendungsbereich dieser Reaktion.

Arbeitsvorschriften

Herstellung der Telluride **1**, R¹+R²: **1a**, **e**, **f** aus Lithiumbutantellurolat [4] und Benzylbromid, Benzyloxymethylchlorid bzw. Trimethylsilylmethyliodid in THF; **1b** aus Lithiumbenzoltellurolat und Propyliodid in THF; **1c** aus Benzoltellurolat [8] und Phenylacetylen; **1d** nach [9] aus Benzoltellurenyliodid (PhTeI) [10] und Lithiumphenylacetylid.

Typischer Reaktionsablauf vom Diorganotellurid **1** ausgehend: Man versetzt eine Lösung von 272 mg (1 mmol) **1f** in 5 mL THF bei -78°C mit 0.63 mL (1 mmol) einer 1.6 M Lösung von Butyltellurid **2**, R²=nBu, in Hexan, läßt 15 min röhren und injiziert dann 106 mg (1 mmol) Benzaldehyd in einer Portion. Nach Erwärmen auf 25°C innerhalb 1 h fügt man 30 mL Ether und 50 mL ca. 0.1 M HCl zu, extrahiert das Produkt dreimal mit je 50 mL Ether, trocknet die Extrakte mit MgSO₄ und zieht das Lösungsmittel ab. Anschließende radiale Schichtchromatographie (Kieselgel, Ether/Hexan) liefert 171 mg (0.89 mmol; 89%) **4f** und 238 mg (0.99 mmol) Dibutyltellurid.

Typischer Reaktionsablauf vom Halogenid **5** ausgehend: Zu einer Lösung von Lithiumbenzoltellurolat **6**, R²=Ph [4] (in situ aus Tellur (2 mmol) und Phenyllithium (2 mmol, 1 mL 2.0 M Lösung in Cyclohexan/Ether) hergestellt) in 5 mL THF gibt man bei -78°C 342 mg (2 mmol) Benzylbromid **5a**, läßt auf 25°C erwärmen und röhrt noch 30 min. Nach dieser Zeit ist die Umsetzung zu Benzylphenyltellurid beendet; weitere Umsetzungen und Aufarbeitung wie bei **1f**.

Eingegangen am 10. Juli,
veränderte Fassung am 17. August 1987 [Z 2340]

- [1] a) B. J. Wakefield: *The Chemistry of Organolithium Compounds*. Pergamon, New York 1974; b) E. Negishi: *Organometallics in Organic Synthesis*, Vol. 1, Wiley, New York 1980.
[2] Die Benzyloxymethylgruppe läßt sich durch Hydrierung leicht in die Hydroxymethylgruppe überführen. Beispiele für nucleophile alkoxymethylierende Reagenzien sind selten, siehe a) E. J. Corey, T. M. Eckrich,

Tetrahedron Lett. 24 (1983) 3163, 3165; b) T. Cohen, J. R. Matz, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 6900; c) N. Meyer, D. Seebach, *Chem. Ber.* 113 (1980) 1290; d) P. Beak, B. G. McKinnie, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 5213; e) D. Seebach, N. Meyer, *Angew. Chem.* 88 (1976) 484; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 15 (1976) 438; f) W. C. Still, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 1481; g) W. C. Still, A. Mitra, *ibid.* 100 (1978) 1927.

- [3] a) C. Tessier-Youngs, O. T. Beachley, Jr., *Inorg. Synth.* 24 (1986) 95; b) S. Murai, I. Ryu, J. Iriguchi, N. Sonoda, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 2440; c) D. E. Seitz, A. Zapata, *Synthesis* 1981, 557; d) W. Dumont, A. Krief, *Angew. Chem.* 88 (1976) 184; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 15 (1976) 161; e) J. W. Connolly, G. Urry, *Inorg. Chem.* 2 (1963) 645.

- [4] a) L. Engman, M. P. Cava, *Synth. Commun.* 12 (1982) 163; b) J. L. Piette, M. Renson, *Bull. Soc. Chim. Belg.* 79 (1970) 353, 367, 383; *Chem. Abstr.* 73 (1970) 66 199, 66 200, 66 201; c) N. Petragnani, M. de Moura Campos, *Chem. Ber.* 96 (1963) 249.

[5] Benzyl- und Allylhalogenide bilden beim Lithium-Halogen-Austausch gewöhnlich Kupplungsprodukte, siehe [1].

- [6] Neuere Arbeiten über den Lithium-Selen-Austausch: a) C. Paulmier in J. E. Baldwin (Hrsg.): *Selenium Reagents and Intermediates in Organic Synthesis*, Pergamon, New York 1986, S. 105, 260; b) M. Clarembeau, A. Krief, *Tetrahedron Lett.* 26 (1985) 1093; c) M. Clarembeau, A. Krief, *ibid.* 25 (1984) 3629; d) J. N. Denis, A. Krief, *ibid.* 23 (1982) 3411; e) A. Krief, *Tetrahedron* 36 (1980) 2531, zit. Lit.

- [7] a) T. Kauffmann, H. Ahlers, *Chem. Ber.* 116 (1983) 1001; b) D. Seebach, A. K. Beck, *ibid.* 108 (1975) 314; c) D. Hellwinke, G. Fahrbach, *ibid.* 101 (1968) 574.

- [8] a) S. Uemura, S. Fukuzawa, S. R. Patil, *J. Organomet. Chem.* 243 (1983) 9; b) S. Uemura, S. Fukuzawa, *Tetrahedron Lett.* 23 (1982) 1181.

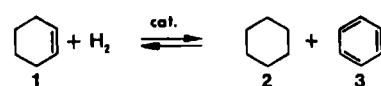
- [9] N. Petragnani, L. Torres, K. J. Wynne, *J. Organomet. Chem.* 92 (1975) 185.

- [10] P. Schulz, G. Klar, *Z. Naturforsch.* B 30 (1975) 40.

Katalytische Dehydrierung von Cyclohexen an SiO₂-überschichteten Platin-Katalysatoren**

Von Jeffrey M. Cogen, Khosro Ezaz-Nikpay, Ronald H. Fleming, Scott M. Baumann und Wilhelm F. Maier*

Die heterogen katalysierte Umwandlung von Cyclohexen **1** in Benzol **3** findet als Modellreaktion für Dehydrierungen schon lange breite Aufmerksamkeit^[1]. Diese Reaktion läuft nur in Gegenwart von Wasserstoff ab und ist unter katalytischen Bedingungen nicht stöchiometrisch, wie vor allem durch die Temperaturabhängigkeit der Produktverteilung (Abb. 3) bei niedrigem Umsatz deutlich wird.



Die Reaktion wird nicht nur durch Edelmetalle, sondern auch durch Wasserstoff-, „Spillover“^[2] und über dichten Verkokungsschichten auf Platinkristallen katalysiert^[3,4]. An Tellur gebundene Wasserstoffatome wurden als aktive Zentren für die Cyclohexen-Dehydrierung an Te-NaX-Zeolithen vorgeschlagen^[5]. Die Reaktion findet auch an goldbedektem Platin statt^[6], wobei die katalytische Aktivität durch Wasserstoff-Spillover zur Goldoberfläche^[7] verursacht werden könnte. Diese Befunde deuten darauf hin, daß eine Übergangsmetallocberfläche nicht nötig ist,

[*] Prof. Dr. W. F. Maier, J. M. Cogen, K. Ezaz-Nikpay
Department of Chemistry, University of California
Berkeley, CA 94720 (USA)

Dr. R. H. Fleming, Dr. S. M. Bauman
Charles Evans & Associates
Redwood City, CA 94063 (USA)

[**] Diese Arbeit wurde von den National Institutes of Health (Grant GM-33386-01) gefördert. Wir danken Dr. R. S. Rai für die SEM-Aufnahmen.

um die Reaktion $1 \rightarrow 2 + 3$ zu katalysieren. Um die Bedeutung einer freien Metaloberfläche zu untersuchen, verglichen wir die katalytischen Eigenschaften von Pt-Filmen auf Si-Einkristallen (Wafern) mit und ohne SiO_2 -Decksschichten (Abb. 1). Wir erwarteten, daß Wasserstoffmoleküle durch eine dünne SiO_2 -Deckschicht diffundieren und an der Platinbeschichtung aktiviert (dissoziert) würden. Dieser aktivierte Wasserstoff könnte in einem mit dem Spillover-Phänomen vergleichbaren Prozeß zur Oberfläche diffundieren und dort Reaktionen katalysieren, welche von Reaktionen an der Metaloberfläche unterscheidbar sind.

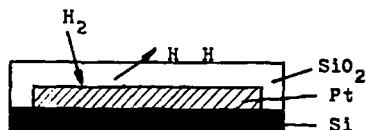


Abb. 1. Schematische Darstellung eines Deckschichtkatalysators.

Die Schichtkatalysatoren wurden hergestellt, indem eine 10 ± 1.5 nm „dicke“ Platinbeschichtung (Elektronenstrahl) bei 10^{-7} Torr auf Si-Einkristalle ($2-15 \text{ cm}^2$) aufgedampft wurde; auf diese Metallfilme wurde SiO_2 aufgedampft (Elektronenstrahl-Verdampfung von Quarz, $30-40 \text{ nm min}^{-1}$). Die Bedampfungen wurden mit einem Quarz-Schichtdicken-Meßgerät verfolgt. Die katalytische Aktivität dieser Schichtkatalysatoren wurde an der Dehydrierung von Cyclohexen in einem Gasphasen-Strömungsreaktor bei Normaldruck in Gegenwart von H_2 oder D_2 untersucht. Die $\text{SiO}_2/\text{Pt}/\text{Si}$ -Filme katalysieren die Hydrierung und Dehydrierung von Cyclohexen, während sich analog hergestellte SiO_2/Si -Filme als katalytisch inaktiv erwiesen.

Die Abhängigkeit der katalytischen Aktivität für die Umwandlung von **1** in **2** und **3** von der Dicke der SiO_2 -Deckschicht wurde bei 250°C am System $\text{SiO}_2/\text{Pt}/\text{Si}$ untersucht^[8]. Die Reaktionsgeschwindigkeit per Oberflächen-einheit fällt exponentiell mit zunehmender Stärke der Deckschicht, bis sie sich bei ca. 30 nm bei etwa 1/100 des Werts für freies Platin stabilisiert (die katalytische Aktivität ist dann immer noch drei Zehnerpotenzen größer als die Hintergrundaktivität) und nahezu unabhängig von der Deckschichtdicke wird (bis 2200 nm wurde untersucht). Je langsamer die SiO_2 -Deckschicht aufgedampft wird, desto geringer ist die Aktivität des Katalysators. Auch Tempern des Schichtkatalysators vor der Reaktion führt zu einer Abnahme der Aktivität. Diese Ergebnisse deuten darauf hin, daß Fehlstellen im amorphen SiO_2 für die katalytische Aktivität nötig sind (wahrscheinlich für die Weiterleitung des dissozierten und/oder molekularen Wasserstoffs).

Anfänglich wurde die Platinbeschichtung durch ein Fenster aufgetragen, welches einen äußeren Rand von etwa 2 mm ließ, um in der darauffolgenden Überschichtung mit SiO_2 das Platin vollständig zu bedecken. Die platinfreien Stellen auf diesen Filmen waren katalytisch inaktiv, was eine effektive Oberflächendiffusion des Pt vor der Überschichtung mit SiO_2 ausschließt. Wie von der geringen Pt-Oberfläche an den Kanten nichtmaskierter Pt-Beschichtungen erwartet wurde, konnte kein Unterschied in der Aktivität von abgedeckten und nichtabgedeckten Schichtkatalysatoren festgestellt werden. Rasterelektronenmikroskopische (SEM-)Aufnahmen neuer und gebrauchter Schichtkatalysatoren gaben keinerlei Hinweise auf Hohlräume oder Haarrisse in der amorphen Deckschicht. Nachträgliche Aufdampfung von SiO_2 oder Gold auf schon verwendete Schichtkatalysatoren (um Risse oder Poren zu füllen) hatte keinenaktivitätsverändernden Effekt. Die relativen Ge-

schwindigkeiten der Deuterierung von Hexan und *n*-Octan (Reaktion erster Ordnung bezüglich des Alkan) an Schichtkatalysatoren korrelieren mit dem Siedepunkt (wie auch bei Pt-Katalysatoren^[9]) und nicht mit den Diffusionsgeschwindigkeiten der Alkane. Diese Befunde sprechen dagegen, daß Haarrisse oder Poren in der SiO_2 -Deckschicht die katalytische Aktivität verursachen.

Die Abhängigkeit der Aktivität von der Deckschichtdicke wird der Rekombination des dissozierten Wasserstoffs während der Diffusion durch die inerten Deckschichten zugeschrieben. Aufgrund der begrenzten Schichtdickenauflösung der verwendeten analytischen Methoden kann eine teilweise Zugänglichkeit der Platinbeschichtung im Bereich dünner Deckschichten nicht ausgeschlossen werden. Die im folgenden beschriebenen Experimente wurden daher ausschließlich an Schichtkatalysatoren mit SiO_2 -Deckschichtdicken von über 60 nm durchgeführt, an denen die Verteilung des Platins zuverlässig gemessen werden konnte.

Auf Auger-Elektronenspektroskopie (AES) basierende Schichtdickenprofile geben keine Hinweise auf Verunreinigung oder Pt-Diffusion in die Deckschicht oder zur Oberfläche^[10]. Aufgrund der begrenzten Empfindlichkeit (ungefähr 0.5 Atom-% für Pt) ist diese Methode zur Spurenanalyse nicht geeignet. Wesentlich empfindlicher (Detektionsgrenze < 0.0005 Atom-% für Pt), aber auch wesentlich aufwendiger, ist die Sekundärionen-Massenspektrometrie (SIMS)^[11], welche zur Analyse mehrerer repräsentativer Schichtkatalysatoren (vor und nach Gebrauch) eingesetzt wurde. Auch Rutherford-Rückstreuung (Rutherford backscattering, RBS)^[12] (Detektionsgrenze 0.005 Atom-% für Pt) wurde zur chemischen Analyse und zur Bestimmung der Schichtdicken dieser Katalysatoren verwendet. Während bei SIMS die Probe durch Sputtern zerstört wird (durch Mischen der verschiedenen Schichten an den Grenzflächen), bleibt sie bei RBS-Studien erhalten, was zu

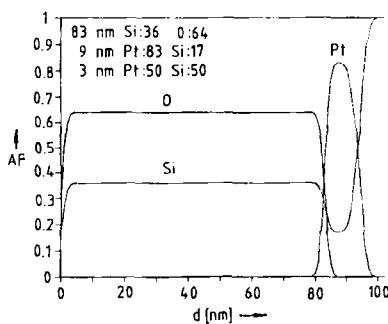
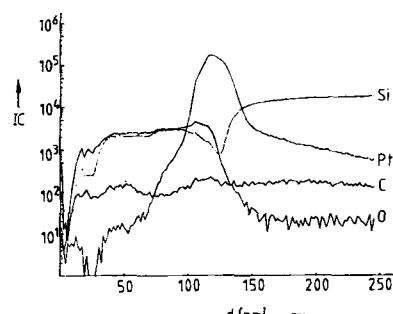


Abb. 2. Representative SIMS- (oben) und RBS-Tiefenprofile (unten) eines gebrauchten, katalytisch aktiven $\text{SiO}_2/\text{Pt}/\text{Si}$ -Katalysators. Die chemische Zusammensetzung ist in der oberen linken Ecke des RBS-Profil in Atom-% angegeben. IC = Ionenzahl (ion counts), d = Schichtdicke, AF = Elementanteil (atomic fraction).

einer besseren Schichtdickenauflösung führt. Die RBS-Daten bestätigten alle gemessenen Schichtdicken und gaben wie SIMS keinen Hinweis für Pt an der Oberfläche der Oxideckschicht (Abb. 2). Die durch RBS bestimmten Schichtdickenprofile zeigten, daß die Schichtdicken und insbesondere die SiO₂-Deckschicht sehr homogen sind und daß die Oberfläche nicht rauh ist. Obwohl die Si- und O-Anteile in der Deckschicht fast stöchiometrisch sind, wurde gelegentlich ein geringfügiger Sauerstoffmangel mit RBS registriert (33–36% Si : 67–64% O). Katalytische Aktivität aufgrund von Spuren an Oberflächen-Pt unterhalb der Nachweisgrenze unserer Analysenmethoden (ca. 10⁸ Pt-Atome cm⁻²) wurde ausgeschlossen, da SiO₂/Si, mit Diallylplatin (10⁸–10¹⁴ Pt-Atome cm⁻²) imprägniert, trotz verschiedener Aktivierungsmethoden keinerlei katalytische Aktivität bis weit über die analytisch erkennbaren Pt-Konzentrationen zeigte^[13].

Bei der Umsetzung von Cyclohexen an Pt-Einkristallen überzieht sich die Pt-Oberfläche sofort mit einer dichten, monomolekularen Verkokungsschicht, während die Reaktion weitergeht^[3]. Um die Empfindlichkeit von SIMS für Kohlenstoff zu testen, haben wir vor der Beschichtung mit SiO₂ die Reaktion an der Pt-Oberfläche eines Pt/Si-Films durchgeführt. Das SIMS-Profil dieses Schichtkatalysators zeigt einen deutlichen Anstieg des Kohlenstoffgehalts an der SiO₂-Pt-Grenzfläche, womit nachgewiesen war, daß SIMS durchaus geringe Kohlenstoffkonzentrationen in diesen Schichtkatalysatoren registriert. Bei den anderen Schichtkatalysatoren konnte kein Anstieg des Kohlenstoffgehalts unter der SiO₂-Deckschicht durch den Gebrauch nachgewiesen werden. Dies ist ein weiteres Indiz gegen Reaktionen in Haarissen oder Hohlräumen und gegen Diffusion des Alkens durch die Deckschicht.

Nach längerem Gebrauch dieser Schichtkatalysatoren wurde mit SIMS und RBS eine langsame Diffusion von Pt in die SiO₂-Deckschicht registriert (bis zu 30 ppm Pt in SiO₂). Wir verwenden deshalb nur frisch hergestellte Katalysatoren. Die Reaktionsdauer war in allen Fällen zu kurz, um signifikante Pt-Diffusion in die Deckschicht hervorzurufen.

Die Abhängigkeit von Aktivität und Selektivität von der Temperatur der Katalysatoren ist der von nicht überschichteten Pt-Katalysatoren erstaunlich ähnlich (Abb. 3). Im untersuchten Temperaturbereich ist das Produktverhältnis 3 : 2 etwas niedriger an den SiO₂/Pt/Si-Schichtkatalysatoren. Die Aktivierungsenergie für die Cyclohexen-Umsetzung beträgt 2.09 ± 5 kJ/mol an Pt/Si und 16.3 ± 5 kJ/mol an SiO₂/Pt/Si; für die Bildung von Benzol lauten

die Werte: 82.8 ± 14 kJ/mol an Pt/Si und 92.5 ± 6 kJ/mol an SiO₂/Pt/Si. Dieser Unterschied zwischen den Katalysatoren kann keine Bedeutung beigemessen werden.

Deuteriumverteilungen in Produkten heterogen katalysierter Reaktionen in Gegenwart von Deuterium werden häufig zum Nachweis der Wechselwirkung von Katalysatoren mit Reaktanten genutzt. Wir hatten gehofft, charakteristische Unterschiede der Deuteriumverteilung in den Produkten der Pt/Si- und der SiO₂/Pt/Si-Katalysatoren zu finden. Die Deuteriumverteilung ist aber in den Produkten an beiden Katalysatoren sehr ähnlich (leicht erhöhte Deuterierung bei den Produkten der Pt-katalysierten Reaktion).

Das ähnliche Verhalten der SiO₂/Pt/Si- und Pt/Si-Katalysatoren bei der Reaktion 1 → 2 + 3 deutet darauf hin, daß der dissozierte Wasserstoff^[14] und nicht das Übergangsmetall die eigentlich katalytisch aktive Spezies ist. Die Gegenwart von aktiviertem Wasserstoff an der Oberfläche wäre demnach von größerer Bedeutung als die chemische Natur dieser Oberfläche. Diese Schlussfolgerung würde auch erklären, warum die Cyclohexen-Dehydrierung von so grundlegend verschiedenen Oberflächen katalysiert wird^[1–6].

Zusammenfassend schließen wir, daß inerte SiO₂-Deckschichten auf Übergangsmetallfilmen katalytisch aktiv sind. Wir fanden auch, daß dieses Phänomen nicht auf SiO₂/Pt-Schichtkatalysatoren beschränkt ist. Die vielversprechendsten Aspekte solcher Schichtkatalysatoren – die Induktion katalytischer Aktivität auf neuen (katalytisch inaktiven) Oberflächen durch Wasserstoff-aktivierende Unterschichten und die möglicherweise erhöhte Vergiftungsstabilität – müssen nun untersucht werden.

Eingegangen am 16. Juni,

veränderte Fassung am 3. September 1987 [Z 2298]

- [1] P. Tentenyi, K. Schachter, *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.* 50 (1966) 129; J. E. Germain, M. Cathala, *Chem. Ind. (London)* 58 (1971) 1389; V. V. Lunin, A. E. Agronomov, L. K. Denisov, *Vestn. Mosk. Univ. Ser. 2 Khim.* 17 (1976) 103; J. K. S. Wang, K. Wolf, R. D. Heydine, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 19 (1984) 561; A. Clearfield, *J. Mol. Catal.* 27 (1984) 251; S. A. Nyarady, R. E. Sievers, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 3726; R. H. Crabtree, C. P. Parnell, *Organometallics* 4 (1985) 519.
- [2] W. C. Conner, Jr., G. M. Pajonk, S. J. Teichner, *Adv. Catal.* 34 (1986) 1; S. J. Khoobiar, *J. Phys. Chem.* 68 (1964) 411; S. J. Khoobiar, R. E. Peck, B. J. Reitzer, *Proc. Int. Congr. Catal.* 3rd 1965, 338; P. A. Sermon, G. C. Bond, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I* 76 (1980) 889.
- [3] S. M. Davis, G. A. Somorjai, *J. Catal.* 65 (1980) 78; S. M. Davis, F. Zaera, G. A. Somorjai, *ibid.* 77 (1982) 439.
- [4] E. Segal, R. J. Madon, M. Boudart, *J. Catal.* 52 (1978) 45.
- [5] G. L. Price, Z. R. Ismagilov, J. W. Hightower, *J. Catal.* 73 (1982) 361.
- [6] J. W. A. Sachtler, M. A. Van Hove, J. P. Biberan, G. A. Somorjai, *Phys. Rev. Lett.* 45 (1980) 1601.
- [7] B. J. Wood, H. Wise, *J. Catal.* 5 (1966) 135.
- [8] Experimentelles: Normaldruck, Wasserstoff-Strömung 4.5 × 10⁻⁴ mol/min; Cyclohexen-Zugabe: 2.6 × 10⁻⁶ mol/min (automatische Spritze); der frische Katalysator wurde vor jedem Experiment 15 min bei 250°C reduziert. Produktanalyse durch Kapillarsäulen-Gaschromatographie. In den Deuterierungsexperimenten wurde Wasserstoff durch Deuterium als Trägergas ersetzt, und die Produkte wurden durch GC-MS analysiert.
- [9] C. B. Lebrilla, W. F. Maier, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 1606.
- [10] A. B. McEwen, G. P. Meeker, W. F. Maier, unveröffentlicht.
- [11] W. Heiland, E. Taglauer, *Methods Exp. Phys.* 22 (1985) 299.
- [12] C. A. Evans, Jr., R. J. Blattner, *Annu. Rev. Mater. Sci.* 8 (1978) 181; W. K. Chu, J. W. Mayer, M. A. Nicolet: *Back-scattering Spectrometry*, Academic Press, New York 1978.
- [13] A. B. McEwen, W. F. Maier, R. H. Fleming, S. M. Baumann, *Nature (London)* 329 (1987) 531.
- [14] Katalytische Aktivität aufgrund von Brönstedt-Säure-Stellen ist ausgeschlossen, da die Aktivität der Schichtkatalysatoren von der Gegenwart der Pt-Unterlage abhängt und außerdem keine Spur der zu erwartenden Umlagerungsprodukte Methylcyclopentan oder Methylcyclopenten zu finden war.

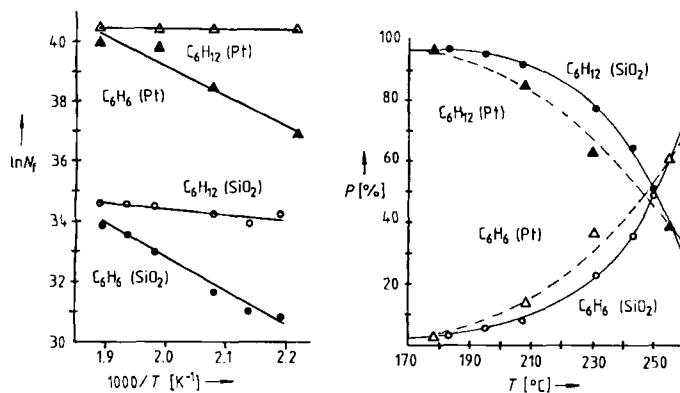


Abb. 3. Vergleichende Arrhenius-Diagramme (links) und Temperaturabhängigkeit der Produktverteilung (rechts) der Cyclohexen-Umsetzung an einem 72 nm SiO₂/Pt/Si-Katalysator und einem Pt/Si-Katalysator.