

Atome (Cu1, Cu4, Cu6, Cu7, Cu15, Cu16) sind jeweils an zwei Se- und drei Cu-Atome gebunden (Cu-Cu: 264–287(1) pm). Für die anderen Cu-Atome findet man dagegen höhere Koordinationszahlen (Cu2, Cu3, Cu5, Cu8: 2 Se und 6 Cu, Cu-Cu: 252.3–288.9(5) pm; Cu9, Cu11, Cu18: 3 Se und 7 Cu, Cu-Cu: 250.2–281.5(5) pm; Cu10, Cu12, Cu13: 3 Se und 4 Cu, Cu-Cu: 250.2–278.1(6) pm).

Die kürzesten Cu-Cu-Abstände beobachtet man im zentralen Cu₁₂Se₃-Gerüst. Damit entsprechen sie den Werten, die in anderen mehrkernigen Cu-Komplexen gefunden wurden: [Cu(tolyl)NNNNN(tolyl)]₃ (235 pm), [CuMes]₅ (245 pm), [Me₃SiCH₂Cu]₄ (242 pm), [Cu₅I₇]²⁺ (258 pm), [Cu₆(S₄)₃S₅]²⁺ (270 pm), [Cu₁₂S₈]⁴⁺ (277–295 pm), [Cu₄(SPh)₆]²⁺ (275 pm), [Cu(SC₆H₄SiMe₃)₁₂] (274–317 pm)^[8].

Geht man davon aus, daß Se²⁻-Liganden vorliegen, tragen die Cluster in 1, 2 und 3 die formale Ladung Cu₃₀³⁰⁺, Cu₂₉³⁰⁺ und Cu₃₆³⁶⁺^[7]. Dementsprechend sollten 1 und 3 Kupfer in der formalen Oxidationsstufe I (d¹⁰-Konfiguration) enthalten. Obwohl der Beitrag von d¹⁰-d¹⁰-Wechselwirkungen zur Metall-Metall-Bindung umstritten ist, kennt man Beispiele, die zeigen, daß dies von Bedeutung sein kann^[9]. Die in 1–3 gefundenen Cu-Cu-Abstände deuten jedoch nur auf schwache Wechselwirkungen hin.

Die Bildung dieser großen Cu-Cluster ist überraschend. Hinweise auf die Entstehung kleinerer mehrkerniger Komplexe haben wir bisher nicht gefunden. Beispiele für Metallcluster ähnlicher Größe sind von anderen Übergangselementen bekannt. Dazu gehören Clusterkomplexe wie [Au₁₈Ag₁₉Br₁₁(Pp-Tol)₁₂]²⁺, [Ni₃₈Pt₆(CO)₄₈H_{6-n}]ⁿ⁺, [Pd₃₈(CO)₂₈(PET₃)₁₂] und [Au₅₅(PPh₃)₁₂Cl₆]^[10].

Kürzlich berichteten Steigerwald et al. über die Umsetzung von [(cod)₂Ni] mit PET₃Te^[11]. Dabei entsteht je nach Reaktionsbedingungen [Ni₉Te₆(PET₃)₈] und [Ni₂₀Te₁₈(PET₃)₁₂] oder NiTe_x. In Übereinstimmung damit finden wir, daß 1–3 bei Temperaturen unter 20 °C in guten Ausbeuten (60%) gebildet werden. Bereits bei Temperaturen über 100 °C entsteht dagegen quantitativ ein binäres Kupferselenid unbekannter Struktur.

Eingegangen am 15. März 1990 [Z 3858]

- [1] D. Fenske, J. Ohmer, J. Hachgenei, K. Merzweiler, *Angew. Chem.* 100 (1988) 1300; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 1277; D. Fenske, H. Fleischer, C. Persau, *ibid.* 101 (1989) 1740 bzw. 28 (1989) 1665; D. Fenske, A. Hollnagel, *ibid.* 101 (1989) 1412 bzw. 28 (1989) 1392; P. G. Maué, D. Fenske, *Z. Naturforsch. B43* (1988) 1213; *ibid.* B44 (1989) 531.
- [2] Arbeitsvorschriften: 1 und 2: 0.4 g (4 mmol) CuCl werden in 50 mL Ether suspendiert. Nach Zugabe von 1.5 mL (8 mmol) PPr₃ geht das CuCl in Lösung. Versetzt man nun bei 0 °C mit 0.5 mL (2 mmol) Se(SiMe₃)₂, so färbt sich die Lösung dunkelbraun. Innerhalb von 2 d fällt ein Gemisch von 1 und 2 in Form von schwarzen Kristallen aus, die aufgrund ihres Habitats voneinander getrennt werden können (Ausbeute 60%). Korrekte Elementaranalysen: 3: 0.4 g (4 mmol) CuCl werden in 50 mL THF suspendiert und mit 1 mL (4 mmol) PtBu₃ versetzt. Bei –30 °C gibt man 0.5 mL (2 mmol) Se(SiMe₃)₂ zu, im Verlaufe mehrerer Tage wird auf Raumtemperatur erhöht. Aus der braunen Lösung fallen braune Kristalle von 3 aus (Ausbeute 30%).
- [3] Röntgenstrukturanalysen: Stoe Stadi IV, MoK_α, empirische Absorptionskorrektur; Datensammlung und Verfeinerung: ω-Scan; Cu, Se, P anisotrop, C isotrop. 1 (aus Diethylether): Gitterkonstanten (200 K): *a* = 1998.6(8), *b* = 1898.2(7), *c* = 2367.7(10) pm, *α* = 89.80(3), *β* = 93.86(4), *γ* = 92.05(4)°, *V* = 8956 · 10⁶ pm³; Raumgruppe P1̄, *Z* = 2, μ(MoK_α) = 64.9 cm⁻¹. Profilanalyse, 2θ_{max} = 45°, 25 400 Reflexe, davon 10 895 mit *I* > 2σ(*I*), 854 Parameter, *R*₁ = 0.12; *R*₂ = 0.10. Der schlechte *R*-Wert ist die Folge einer Fehlordnung der *iPr*-Gruppen. 2 (aus Diethylether): Gitterkonstanten (190 K): *a* = 2396.6(13), *b* = 2624.9(12), *c* = 2831.4(12), *β* = 91.80(4), *V* = 17 804 · 10⁶ pm³. Raumgruppe P2₁/c, *Z* = 4, μ(MoK_α) = 65.2 cm⁻¹. Profilanalyse, 2θ_{max} = 45°, 23 251 Reflexe, davon 11 875 mit *I* > 2σ(*I*), 937 Parameter, *R*₁ = 0.081, *R*₂ = 0.073. 3 (aus THF): 3 kristallisiert mit sechs Molekülen THF pro Formeleinheit aus. Gitterkonstanten

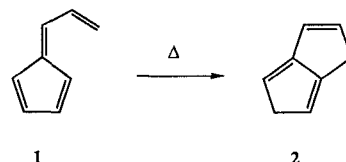
(200 K): *a* = 2117.4(12), *b* = 3593.2(13), *c* = 3059.2(6) pm, *β* = 89.22(2)°, *V* = 23 273 · 10⁶ pm³. Raumgruppe C2/c, *Z* = 4, μ(MoK_α) = 59.7 cm⁻¹. Profilanalyse, 2θ_{max} = 48°, 19 243 Reflexe, davon 11 430 mit *I* > 2σ(*I*), 631 Parameter, *R*₁ = 0.063, *R*₂ = 0.060. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-54560, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

- [4] W. A. Herrmann, *Angew. Chem.* 98 (1986) 57; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 56; D. Fenske, J. Ohmer, K. Merzweiler, *Z. Naturforsch. B42* (1987) 803.
- [5] R. D. Heyding, R. McLaren Murray, *Can. J. Chem.* 54 (1976) 841.
- [6] A. Müller, U. Wienböcker, M. Penk, *Chimia* 43 (1989) 50; J. Cusick, M. L. Scudder, D. C. Craig, I. G. Dance, *Polyhedron* 8 (1989) 1139.
- [7] Die Strukturverfeinerung von 2 ergibt im Clusterzentrum eine Restelektroendichte von etwa 6–8 Elektronen. Zur Zeit können wir keine Aussage darüber machen, welches Atom eingelagert worden ist.
- [8] J. Beck, J. Strähle, *Angew. Chem.* 97 (1985) 419; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 409; S. Gambarotta, C. Floriani, A. Chiesi-Villa, C. Guastini, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1983, 1156; J. A. J. Jarvis, B. T. Kilbourn, R. Pearce, M. F. Lappert, *ibid.* 1973, 475; H. Hartl, F. Mahdjour-Hassan-Abadi, *Angew. Chem.* 96 (1984) 359; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 378; G. Henkel, P. Betz, B. Krebs, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1984 314; P. Betz, B. Krebs, G. Henkel, *Angew. Chem.* 96 (1984) 293; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 311; I. G. Dance, J. C. Calabrese, *Inorg. Chim. Acta* 1976, L 41; D. Coucouvanis, C. N. Murphy, S. K. Kanodia, *Inorg. Chem.* 19 (1980) 2993; E. Block, M. Gernon, H. Kang, S. Liu, J. Zubieta, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1988, 1031.
- [9] F. A. Cotton, X. Feng, M. Matusz, R. Poli, *J. Am. Chem. Soc.* 110 (1988) 7077; R. Mason, D. M. P. Mingos, *J. Organomet. Chem.* 50 (1973) 53; P. K. Mehrotra, R. Hoffmann, *Inorg. Chem.* 17 (1978) 2187; C. Kölmel, R. Ahlrichs, *J. Phys. Chem.*, im Druck; K. M. Merz, R. Hoffmann, *Inorg. Chem.* 27 (1988) 2120.
- [10] B. K. Teo, M. C. Hong, H. Zhang, D. B. Huang, *Angew. Chem.* 99 (1987) 943; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 897; A. Ceriotti, F. Demartin, G. Longoni, M. Manassero, M. Marchionna, G. Piva, M. Sansoni, *ibid.* 97 (1985) 708 bzw. 24 (1985) 697; E. G. Mednikov, N. K. Eremenko, Y. L. Slovokhotov, Y. T. Struchkov, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1987, 218; G. Schmid, R. Pfeil, R. Boese, F. Bandermann, S. Meyer, G. H. M. Calis, J. W. A. van der Velden, *Chem. Ber.* 114 (1981) 3634; J. P. Fackler, C. J. McNeal, R. E. P. Winpenny, *J. Am. Chem. Soc.* 111 (1989) 6434.
- [11] J. G. Brennan, T. Siegrist, S. M. Stuczynski, M. L. Steigerwald, *J. Am. Chem. Soc.* 111 (1989) 9240.

Gasphasenthermolyse von 6-Cyclopropyl- und 6-Oxiranylpentafulvenen: neue Wege zu Dihydroinden und Vinylcyclopentadienen**

Von Axel G. Griesbeck*, Karl Peters, Eva-Maria Peters und Hans Georg von Schnering

Der elektrocyclische Ringschluß von 6-Vinylpentafulvenen 1^[1] durch Gasphasenthermolyse ist ein effizienter und flexibler Weg zu 1,5-Dihydropentalenen 2^[2]. Wir haben nun die [π⁶ + σ²]-Variante untersucht, die einen Weg zu den ho-



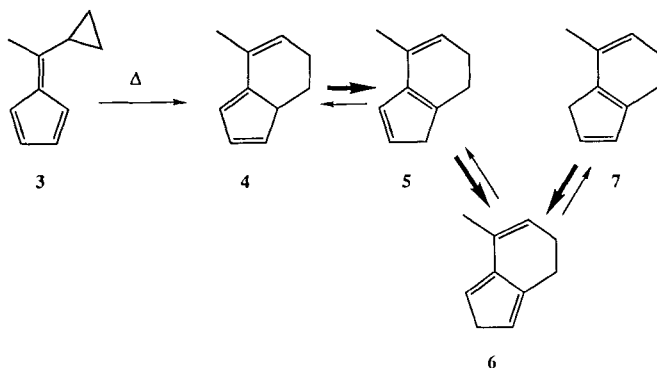
* Dr. A. G. Griesbeck
Institut für Organische Chemie
Am Hubland, D-8700 Würzburg
Dr. K. Peters, E.-M. Peters, Prof. Dr. H. G. von Schnering
Max-Planck-Institut für Festkörperforschung
Heisenbergstraße 1, D-7000 Stuttgart 80

** A. G. G. dankt dem Fonds der Chemischen Industrie für ein Liebig-Stipendium.

mologen Dihydroindenen und Oxa-Analoga hiervon eröffnen sollte.

Beide Verbindungen sind für die Synthese von terpenoiden Naturstoffen^[3] von Bedeutung. Über die Anwendung von 6-Oxiranylfulvenen für die Naturstoffsynthese wurde bereits berichtet: *Fallis et al.*^[4] konnten durch Umsetzung dieser Verbindungen mit Alkylolithium eine Reihe von spiroanellierten Cyclopentadienen herstellen. Gasphasenthermolysen mit 6-Oxiranyl- und 6-Cyclopropylpentafulvenen wurden hingegen noch nicht untersucht.

6-Cyclopropyl-6-methylpentafulven **3**^[5] ist nach einem Standardverfahren^[6] in guten Ausbeuten zugänglich. Bei der Gasphasenthermolyse (580–620 °C/0.08 Torr, ungefülltes Quarzrohr, 30 cm Thermolysezone) entsteht in einer Gesamtausbeute von 90–94 % eine Mischung aus drei isomeren Dihydroindenen. Hauptkomponente mit über 62 % ist **6** neben den Isomeren **7** (ca. 20 %) und **5** (ca. 10 %) ^[7].



Es kann nicht ausgeschlossen werden, daß diese Reaktion über ein entsprechendes Spiro[4.4]nonatrien^[8] als Primärprodukt (Resultat einer Vinylcyclopropan-Cyclopenten-Umlagerung) abläuft. Allerdings wurde auch bei deutlich niedrigeren Thermolysetemperaturen (520–550 °C, ca. 20 % Umsatz) kein Zwischenprodukt beobachtet, die Öffnung des Cyclopropanrings könnte also direkt zum Indenderivat **4** führen, welches dann spontan 1,5-Wasserstoffverschiebungen unter Bildung von **5–7** eingeht. Wurde diese Isomerenmischung mit Dienophilen wie Tetracyanethylen (TCNE), 4-Methyl-1,2,4-triazol-3,5(4*H*)-dion (MTAD) und Benzochinon (BQ) umgesetzt, so konnte jeweils nur ein 2:1-Addukt aus dem Dienophil und Isomer **6** isoliert werden. Die Kristallstrukturanalyse^[9] des MTAD-Adduktes **9**^[10] beweist die *anti*-Anordnung der beiden Triazolidinringe (Abb. 1).

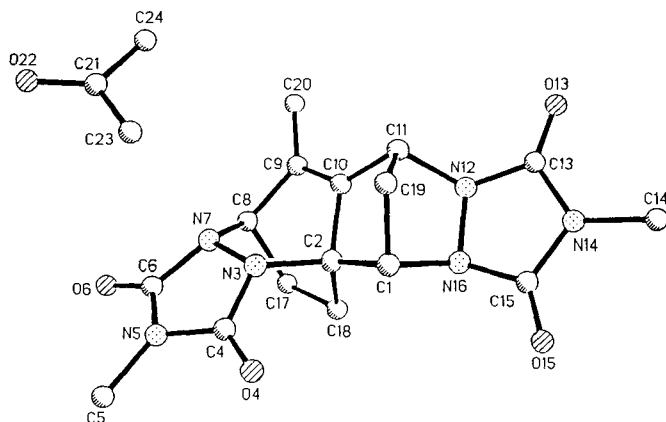
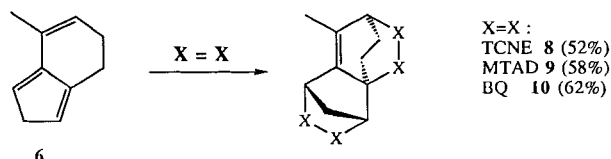


Abb. 1. Struktur von **9** im Kristall.

Diese hohe Stereoselektivität beim Angriff des zweiten Dienophils ist wohl auf die abschirmende Wirkung des ersten Triazolidinringes^[11] zurückzuführen und zeigt, daß das Primäraddukt aus **6** und dem ersten MTAD-Molekül eher als Norbornenderivat (welche meist *exo*-selektiv angegriffen werden^[12]) denn als Isodicyclopentadienderivat (welche entgegengesetzte Reaktivität zeigen^[12]) aufzufassen ist. Die NMR-Daten der Verbindung **9** sind mit denen der Addukte **8** und **10** in Einklang, weshalb eine entsprechende Stereochemie auch dieser Derivate naheliegt. Im Addukt **10** können



die Benzochinonringe zusätzlich *endo* oder *exo* zum Norbornengerüst angeordnet sein. Der Angriff des ersten Benzochinonmoleküls erfolgte unter Bildung des *endo*-Primäradduktes, welches in einem Folgeschritt ein zweites Dienophil *anti* und *exo* zum neugebildeten Diensystem addiert. Bei Belichtung von **10** konnte keine Photocycloaddition (welche beim *endo*, *endo*-Isomer zu erwarten ist) beobachtet werden.

Die Bildung der Isomere **5–7** in einem Verhältnis, welches auch durch Destillation oder längeres Erhitzen des Thermolysats nicht deutlich zu verändern ist, korrespondiert mit den Ergebnissen der Dihydropentalenbildung bei der Thermolyse von Vinylpentafulven **1**^[1, 2] oder Cyclooctatetraen^[13]. Die Ergebnisse der MNDO-Rechnung^[14] von fünf Dihydroinden-Grundkörpern sind in Tabelle 1 denjenigen der Dihydropentalene^[16] gegenübergestellt. Auffällig ist, daß die

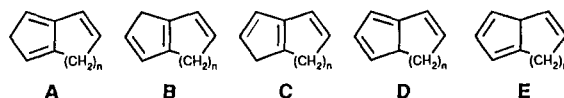


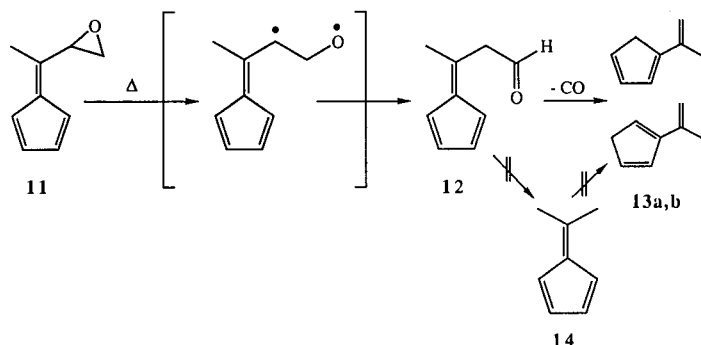
Tabelle 1. Bildungswärmen ΔH_f [kcal mol⁻¹] der Isomere A–E (n = 1, 2) nach MNDO-Rechnungen.

	A	B	C	D	E
n = 1 [16]	50.7	54.9	55.4	59.0	60.0
n = 2 [14]	32.2	32.5	33.0	39.0	40.0

Anellierung eines Sechsrings an Cyclopentadien den Energieunterschied zwischen den an beiden Brückenköpfen ungesättigten Isomeren **A**, **B** und **C** stark herabsetzt. Das Trien **A**, n = 2, bleibt wie in der Dihydropentalenreihe das Stabilisier^[17, 18].

Die zu **3** analoge Epoxyverbindung **11**^[4] ergab bei der Gasphasenthermolyse keine Ringanellierungsprodukte. Wurde die Thermolyse bei über 600 °C und 0.08 Torr durchgeführt, so konnten die beiden Vinylcyclopentadiene **13a** und **13b**^[19] quantitativ isoliert werden. Bei milderen Bedingungen (460–580 °C/0.01 Torr) wurde der Aldehyd **12** mit ca. 10–15 % im Thermolysat detektiert. Bei der Abspaltung von Kohlenmonoxid aus **12** wird *nicht* 6,6-Dimethylpentafulven **14** (formal über 1,2-H-Wanderung) als Zwischenstufe gebildet.

Wir konnten zeigen, daß **14** unter den genannten Bedingungen nur geringfügig zu **13a, b** isomerisiert, wie auch schon von Zimmermann et al.^[20] festgestellt wurde. Das Isomerenverhältnis **13a:13b** war bei allen Versuchen identisch mit dem Gleichgewichtsverhältnis ($64:36 \pm 4\%$). Insbesondere konnte in keinem Fall das 5-alkylierte Cyclopentadien-isomer detektiert werden, so daß angenommen werden muß, daß die Diene **13** unter den Thermolysebedingungen bereits vollständig äquilibrieren.



Während also mit dem Cyclopropylfulven **3** eine elektrocyclische $[\pi^6 + \sigma^2]$ -Reaktion zu verzeichnen war, verhindert die rasche Bildung der Carbonylgruppe eine entsprechende Reaktion beim Oxiranylfulven **11**. Wir versuchen zur Zeit, durch Blockierung der Oxiranpositionen eine Ringschlußreaktion auch bei der Thermolyse von 6-Oxiranylpentafulvenen zu erzwingen und so den Zugang zu iridoiden Verbindungen (Oxa-analogen Dihydroindenen) zu ermöglichen.

Eingegangen am 26. Januar 1990 [Z 3759]

CAS-Registry-Nummern:

3, 61010-59-1; **5**, 127382-14-3; **6**, 127382-15-4; **7**, 127382-16-5; **8**, 127382-17-6; **9**, 127382-18-7; **10**, 127399-02-4; **11**, 92119-15-8; **12**, 127382-19-8; **13a**, 26385-00-2; **13b**, 26385-01-3.

- [1] J. J. Gajewski, C. J. Gavender, *Tetrahedron Lett.* 1971, 1057.
- [2] A. G. Griesbeck, *J. Org. Chem.* 54 (1989) 4981; *Synthesis* 1990, 144.
- [3] T.-L. Ho, *Carbocycle Construction in Terpene Synthesis*, VCH, Weinheim 1988.
- [4] K. Antczak, J. F. Kingston, A. G. Fallis, *Tetrahedron Lett.* 25 (1984) 2077; *Can. J. Chem.* 62 (1984) 2451.
- [5] G. A. Olah, G. K. Surya Prakash, G. Liang, *J. Org. Chem.* 42 (1977) 661. Das dort angegebene ^1H -NMR Spektrum ist nicht korrekt. Die Fulvenringprotonen erscheinen bei 6.40 (mc, 3H) und 6.65 (mc, 1H) (200 MHz, CDCl_3).
- [6] K. J. Stone, R. D. Little, *J. Org. Chem.* 49 (1984) 1849.
- [7] Isomerenverhältnisse aus ^1H - und ^{13}C -NMR-Integration; NMR-Daten von **6**: ^1H -NMR (200 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.92$ (d, 3H, $J = 0.8$ Hz), 2.20 (m, 2H), 2.53 (m, 2H), 2.98 (br. s, 2H), 5.8 (m, 1H), 5.95–6.05 (m, 2H). ^{13}C -NMR (50 MHz, CDCl_3): $\delta = 18.9$ (q), 23.4(t), 40.2(t), 122.1(d), 123.5(d), 125.6(d), 137.2(s), 143.1(s), 143.6(s).
- [8] M. F. Semmelhack, H. N. Weller, J. S. Foos, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 292.
- [9] Zur Kristallstrukturanalyse von **9**: farblose Plättchen mit einem Molekül Aceton pro **9**, aus Aceton kristallisiert. Triklin, Raumgruppe P_1 , 3323 gemessene Reflexe, 2939 Reflexe mit $F > 3\sigma(F)$ für die Full-Matrix-Least-Squares-Verfeinerung verwendet. Gitterkonstanten: $a = 1004.9(6)$, $b = 1291.3(7)$, $c = 797.7(4)$ pm, $\alpha = 101.25(5)^\circ$, $\beta = 96.31(5)^\circ$, $\gamma = 95.37(5)^\circ$, $Z = 2$; $R = 0.071$, $R_w = 0.076$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-54327, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [10] $T_p = 253\text{--}256^\circ\text{C}$ (Zers.): ^1H -NMR (200 MHz, $[\text{D}_6]\text{DMSO}$): $\delta = 1.81$ (d, 1H, $J = 8.0$ Hz), 2.02 (d, 1H, $J = 8.0$ Hz), 2.07 (s, 3H), 2.25 (mc, 2H), 2.93 (m, 2H), 3.00 (s, 3H), 3.04 (s, 3H), 4.71 (s, 1H), 5.30 (s, 1H),

5.42 (s, 1H). ^{13}C -NMR (50 MHz, $[\text{D}_6]\text{DMSO}$): $\delta = 15.9$ (q), 23.2(t), 24.8(t), 25.4(q), 25.9(q), 39.6(t), 54.9(d), 58.7(d), 62.7(d), 65.8(s), 131.4(s), 135.5(s), 154.4(s), 154.6(s), 158.2(s), 158.8(s).

- [11] Diese ausgeprägte Stereoselektivität konnte auch bei der entsprechenden Reaktion mit einem Furo[3,4-*b*]furan festgestellt werden: W. Eberbach, H. Fritz, N. Laber, *Angew. Chem.* 100 (1988) 599; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 568.
- [12] F. K. Brown, K. N. Houk, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 1971.
- [13] H. Meier, A. Pauli, P. Kochhan, *Synthesis* 1987, 573.
- [14] Wir danken Herrn Dr. Markus Dörr (Sandoz AG, Basel) für die Durchführung der MNDO-Rechnungen [15].
- [15] M. J. S. Dewar, W. Thiel, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 4907.
- [16] H. Meier, A. Pauli, H. Kolshorn, P. Kochhan, *Chem. Ber.* 120 (1987) 1607.
- [17] Definiert als das Isomer mit der niedrigsten Bildungswärme bei 25°C in der Gasphase, nach S. A. Godleski, P. von R. Schleyer, E. Osawa, W. T. Wipke, *Prog. Phys. Org. Chem.* 13 (1981) 63.
- [18] Das entsprechende Dihydroindolen mit Fulvenstruktur hat mit $\Delta H_f = 36.8 \text{ cal mol}^{-1}$ eine beachtlich höhere Bildungswärme als die Isomere **A**, **B** und **C**.
- [19] H. M. R. Hoffmann, O. Koch, *J. Org. Chem.* 51 (1986) 2939.
- [20] G. Zimmermann, M. Remmler, B. Ondruschka, F. D. Kopinke, B. Olk, *Chem. Ber.* 121 (1988) 1855.

Ein metallorganischer, oberflächenorientierter Ansatz zur Steuerung der Porenöffnungsgröße von Zeolithen: durch Aufpfropfen von Dineopentylmagnesium modifizierter Mordenit **

Von Albert Théolier, Emmanuel Custodero, Agnès Choplin, Jean-Marie Basset* und Francis Raatz

Formselektivität ist eine der wichtigsten Eigenschaften von Zeolithen bei ihrer Anwendung als Katalysatoren oder Adsorbentien^[1]. Diese Eigenschaft ist unter anderem von der jeweiligen Porengröße und/oder der Größe der Porenöffnungen abhängig. Für spezielle Anwendungen bei der Adsorption und der Synthese von Feinchemikalien sind definierte Porendurchmesser auf der Schnittfläche erforderlich. Diese sind durch direkte Synthese nicht zugänglich. Ein Ansatz, dieses Problem zu umgehen, besteht darin, die jeweilige Porenöffnung von Zeolithen nach der Synthese zu modifizieren. Durch Abscheidung von Alkoxysilanen aus der Gasphase (CVD-Verfahren, chemical vapor deposition)^[2–9] und einen abschließenden Brennschritt erhält man auf der Außenoberfläche des Zeoliths eine Siliciumschicht. Die so hergestellte Deckschicht ist jedoch heterogen, da manche Poren vollständig verstopft sind, während andere nicht verändert werden^[10, 11].

Ein anderer Weg zur Steuerung der Formselektivität könnte in der chemischen Aufpfropfung eines sperrigen Organometallkomplexes an der Außenoberfläche eines Zeoliths – am besten direkt an den Poreneingängen – bestehen. Die sterische Hinderung durch die Organometalleinheit könnte dann über die Größe des organischen Teils leicht modifiziert werden. Wir berichten hier über das unseres Wissens erste Beispiel für dieses Verfahren; wir haben die Adsorptionseigenschaften eines Mordenits über die Reaktion von Dineopentylmagnesium MgNp_2 mit seinen äußeren OH-Gruppen modifiziert^[12].

Diese Oberflächenreaktion wurde unter Sublimation (Methode A)^[13] oder in flüssiger Phase durchgeführt (Methode

[*] Dr. J.-M. Basset, A. Théolier, E. Custodero, Dr. A. Choplin
Institut de Recherches sur la Catalyse
2 Avenue Albert Einstein, F-69626 Villeurbanne Cedex (Frankreich)
Dr. F. Raatz
Institut Français du Pétrole
1-4 Avenue de Bois-Préau, F-92506 Rueil-Malmaison (Frankreich)

[**] Diese Arbeit wurde vom Ministère de la Recherche et de l'Enseignement Supérieur gefördert (Vertrag Nr. 86B0777).