

Raumgruppe  $P2_1, n, Z = 2$ . Die Struktur wurde mit Patterson- und Differenz-Fouriersynthesen gelöst und aufgrund unterschiedlicher Elektronendichten auf den sechs Ringatom-Positionen mit einem Fehlordnungsmo dell beschrieben und verfeinert (auf allen sechs Plätzen verschiedene gemischte P-C-Besetzung). Die relativen Besetzungsverhältnisse wurden aus den Maxima einer Fouriersynthese berechnet, der P-Anteil des niedrigsten Maximums solange iterativ variiert, bis bei der Verfeinerung ein mit den anderen Lagen vergleichbarer äquivalenter isotroper Auslenkungsfaktor resultierte. Für jede Ringposition wurde in dem so gewonnenen Fehlordnungsmo dell das C:P-Verhältnis festgehalten, mit den Atomlagen ein anisotroper Auslenkungsfaktor verfeinert und entsprechend dem C-Anteil ein H-Atom auf berechneter Lage „reitend“ mit gemeinsamen isotropem Auslenkungsfaktor ( $\delta = 0.09 \text{ \AA}^2$ ) mitgeführt. Die Verfeinerung konvergierte gut und führte zu (angesichts der Lagefehlordnung) vernünftigen Auslenkungsfaktoren. Bei Verwendung von Gewichten  $w = 1/\sigma^2 (F_0)$  und Anbringen einer Extinktionskorrektur:  $R = 0.054$ ,  $R_w = 0.037$  für 920 beobachtete Reflexe mit  $F_0 > 4\sigma$ . Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturer untersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-55147, der Autoren und des Zeitschriftenzitates angefordert werden.

- [19] Während in 1 das N-Atom je zur Hälfte die 1,3-Positionen und in 2 As die 1,4-Positionen belegt, zeigt die Elektronendichteverteilung im Ring von 7 (Abb. 4), daß das P-Atom wie im As-Analogon des Chroms bevorzugt auf den 1,4-Positionen lokalisiert ist, daß aber unterschiedliche niedrigere P-Anteile auch auf allen anderen Ringpositionen zu finden sind. Die Ringstruktur zeigt (wegen Überlagerung mehrerer Orientierungen eines verzerrten Sechsringes, Streuung der Bindungslängen von 148 bis 159 pm, wobei der Mittelwert (155.4 pm) deutlich über dem Mittel der Bindungslängen im freien Phosphabenzol (150.7 pm) [2] liegt. Dies ist verständlich, da bei der Überlagerung von C- und P-Atomen sich P wegen seiner höheren Elektronenzahl stärker als es seinem prozentualen Anteil entspricht „durchsetzt“. Die Abweichungen von einer „besten Ebene“ durch die sechs Ringatomlagen von 7 liegen unter 0.3 pm und zeigen damit Planarität an. Das V-Atom liegt 166(1) pm über der Ringebebene, sein Abstand zu den Ringatomen liegt im Mittel bei 227.4 pm. Der zweite Ring wird durch das im V-Atom liegende Symmetriezentrum erzeugt, liegt also parallel und ekliptisch. Da im Ring sich paarweise gegenüberliegende Lagen etwa gleich stark mit P besetzt sind, ist das Fehlordnungsmo dell sowohl mit der Annahme mit unterschiedlichen Gewichten verschiedenen orientierter Moleküle mit antiperiplanarer wie mit synperiplanarer Konformation vereinbar. Alleinigem Vorliegen von synclinaler Konformation widerspricht die unterschiedlich starke Besetzung der „meta“-Positionen, eine Beimischung ist jedoch nicht auszuschließen.
- [20] C. Batich, E. Heilbronner, V. Hornung, A. J. Ashe III, D. T. Clark, U. T. Cobley, D. Kilcast, I. Sanlan, *J. Am. Chem. Soc.* 98 (1973) 928.

## Vorzugskonformation von 2-Triphenylphosphonio-1,3-dithianen: Konkurrenz zwischen sterischen und anomeren Effekten

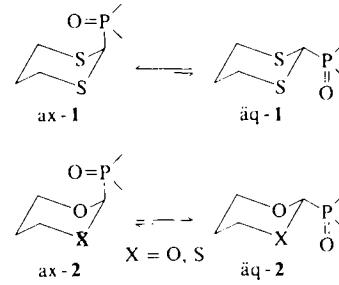
Von Marian Mikolajczyk\*, Piotr Graczyk,  
Michał W. Wieczorek und Grzegorz Bujacz

Professor Rolf Appel zum 70. Geburtstag gewidmet

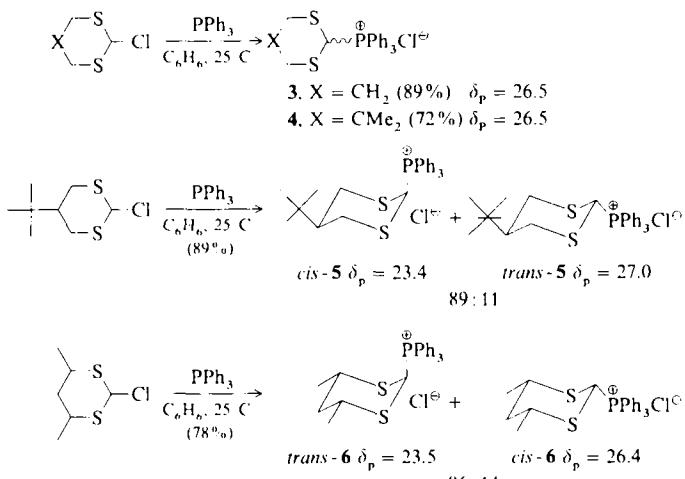
Die Konformation von 1,3-Diheterocyclohexanen, die am anomeren Kohlenstoffatom mit einer Phosphoryl- oder einer verwandten Gruppe substituiert sind, sowie der Ursprung des anomeren Effektes in diesen Systemen waren in den letzten Jahren Gegenstand von Untersuchungen<sup>[1, 2]</sup>. Die vielleicht interessanteste neuere Beobachtung ist die, daß in 2-Phosphoryl-1,3-dithianen **1** die Phosphorylgruppe bevorzugt in der axialen Position vorliegt, in 1,3-Dioxanen<sup>[3, 4]</sup> und 1,3-Oxathianen **2**<sup>[4, 5]</sup> hingegen bevorzugt in äquatorialer Position. Juaristi et al.<sup>[6]</sup> schätzten die Größenordnung des anomeren Effektes in **2** zu nahezu 3 kcal mol<sup>-1</sup>.

\* Prof. Dr. M. Mikolajczyk, P. Graczyk  
Zentrum für molekulare und makromolekulare Studien  
Polnische Akademie der Wissenschaften  
PL-90-363 Łódź, Sienkiewicza 112 (Polen)

Dr. M. W. Wieczorek, G. Bujacz  
Institut für Technische Biochemie der Technischen Universität Łódź (Polen)



Da der anomere Effekt oft auf elektrostatische Wechselwirkungen zurückgeführt wird (Dipol-Dipol-Wechselwirkungen)<sup>[7]</sup>, untersuchten wir die Konformation von 1,3-Dithianen, die an C-2 Triphenylphosphonio-substituiert sind. Konformationsstudien an Verbindungen dieses Typs sind auch im Hinblick auf den umgekehrten anomeren Effekt bei Ammonio-substituierten sechsgliedrigen Heterocyclen interessant<sup>[8]</sup>. Aus diesem Grunde synthetisierten wir die konformationslabilen 2-Triphenylphosphonio-1,3-dithiane **3** und **4** sowie die beiden Diastereomerenpaare der 2-Triphenylphosphonio-1,3-dithiane **5** und **6** aus den entsprechenden 2-Chlor-1,3-dithianen und Triphenylphosphan (Schema 1).



Schema 1.

Aus dem Gemisch der beiden diastereomeren Dithiane *cis*- und *trans*-**5** konnte das Hauptdiastereomer durch sorgfältige Kristallisation aus Dimethylformamid/Ether rein isoliert werden<sup>[9]</sup>. Nach einer Röntgenstrukturanalyse<sup>[10]</sup> (Abb. 1)

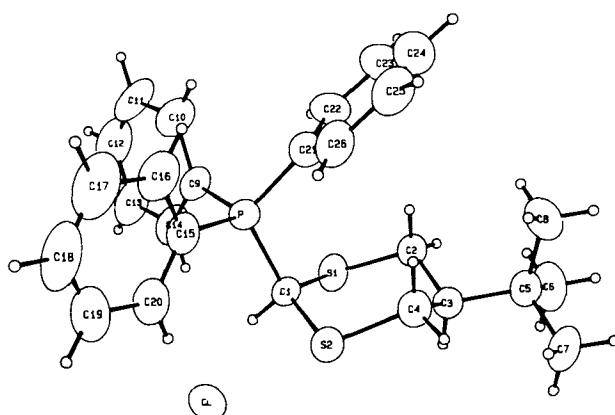


Abb. 1. Struktur von *cis*-**5** im Kristall. Wichtige Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: S1-C1 1.798(4), S2-C1 1.807(4), C1-P 1.817(4); S1-C1-S2 115.9(2), S1-C1-P 111.4(2), S2-C1-P 114.0(3).

handelt es sich um *cis*-**5**, das in der Sessel-Konformation vorliegt; die Triphenylphosphoniogruppe an C1 befindet sich in axialer und die *tert*-Butylgruppe an C3 in äquatorialer Position. Es ist bemerkenswert, daß der Phenylring, der über dem Dithianring liegt, beinahe parallel zur Ebene S1, S2, C2, C4 ist. Die Abstände zwischen diesem Phenylring und den beiden axialen Wasserstoffatomen an C2 und C4 betragen 2.642 bzw. 2.576 Å.

Bei Erhitzen einer konzentrierten Dimethylformamid-Lösung eines Gemisches aus *cis*- und *trans*-**5** (89:11) änderte sich das Diastereomerenverhältnis innerhalb weniger Minuten zugunsten von *trans*-**5**, was darauf schließen läßt, daß dieses das thermodynamisch stabilere Isomer ist. Durch Kristallisation dieses etwa 60 % *trans*-**5** enthaltenden Gemisches aus Dimethylformamid/Ether konnten wir *trans*-**5** in 95 % Diastereomerenreinheit erhalten. Ganz ähnlich entstand bei der Synthese von **6** bevorzugt das thermodynamisch weniger stabile *trans*-Isomer (*trans:cis* 86:14).

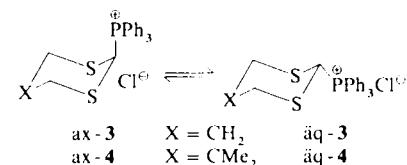
Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (300.13 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) von *cis*-**5** zeigt, daß das *tBu*-Signal ( $\delta = 0.59$ ) eine leichte Abschirmung aufgrund des Anisotropieeffektes des über dem 1,3-Dithianring befindlichen Phenylrings erfährt. Eine weitaus größere Abschirmung ( $\Delta\delta \approx 1$ ) wird für die axialen Wasserstoffatome an C-4 und C-6 in *cis*-**5** und *trans*-**6** beobachtet. Während in den  $\text{Ph}_3\text{P}$ -freien 1,3-Dithianen diese Protonen eine Resonanz bei  $\delta = 2.63$  (*cis*-*tert*-Butyl-1,3-dithian) und  $\delta = 2.83$  (*cis*-4,6-Dimethyl-1,3-dithian) zeigen, findet man bei *cis*-**5** und *trans*-**6** die entsprechenden chemischen Verschiebungen bei  $\delta = 1.64$  bzw. 1.79. Das zwei Protonen entsprechende, scheinbar einfache Dublett bei  $\delta = 2.4$  ( $J = 10.9$  Hz) im Spektrum von *cis*-**5** kann den äquatorialen Methylenprotonen zugeschrieben werden. Da die chemischen Verschiebungen des Methinprotons an C-5 und der axialen Methylenprotonen annähernd gleich sind ( $\delta = 1.64$ ), können die Kopplungskonstanten dem Spektrum nicht direkt entnommen werden. Im Gegensatz dazu sind im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von *trans*-**5** alle Signale gut getrennt. Das *tBu*-Signal erscheint bei  $\delta = 0.92$ , die Signale der äquatorialen und axialen Methylenprotonen bei  $\delta \approx 2.9$  bzw. 3.8. Die äquatoriale Position der *tert*-Butylgruppe wurde durch die *trans*- und *gauche*-Kopplungskonstanten von  $^3J_{\text{HH}} = 11.3$  bzw. 2.2 Hz zwischen den Methin- und Methylenprotonen bestätigt. Das Aufspaltungsmuster erlaubt es, das Signal bei  $\delta = 2.87$  den äquatorialen und das bei  $\delta = 3.81$  den axialen Protonen zuzuschreiben. Analog sind die Signale der axialen Protonen an C-4 und C-6 in *cis*-**6** zu tieferem Feld verschoben ( $\delta = 4.08$ )<sup>[11]</sup>. Die äquatoriale Anordnung der Triphenylphosphoniogruppe in *cis*-**6** wurde auch durch die Fernkopplungskonstante  $^5J_{\text{HP}} = 4.1$  Hz zwischen dem äquatorialen Proton an C-5 und dem Phosphor unterstützt.

Die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren (75.47 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) von *cis*-**5** und *trans*-**6** zeigen keine Zeichen einer Kopplung zwischen dem Phosphor und C-4 oder C-6, wie sie für eine synclinal (*gauche*) Anordnung des C-S-C-P-Fragmentes zu erwarten wäre. In beiden Fällen ist der  $\gamma$ -Effekt negativ ( $-4.48$  in *cis*-**5** und  $-3.55$  in *trans*-**6**) wie auch bei axial substituierten 2-Phosphoryl-1,3-dithianen<sup>[12]</sup>. Die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren der stabileren Diastereomere *trans*-**5** und *cis*-**6** zeigen Fernkopplungskonstanten von  $^3J_{\text{CP}} = 7.5$  bzw. 7.4 Hz, was in Übereinstimmung mit einer antiperiplanaren Anordnung der C-4,6-S- und C-2-P-Bindungen ist. In Analogie zu den äquatorial substituierten 2-Phosphoryl-1,3-dithianen<sup>[12]</sup> sind die Werte für den  $\gamma$ -Effekt positiv (1.09 und 1.14 für *trans*-**5** bzw. *cis*-**6**).

Die  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren der konformationslabilen Dithiane **3** und **4** lassen vermuten, daß sie in Lösung hauptsächlich in der Konformation vorliegen, in der die  $\text{Ph}_3\text{P}$ -Gruppe die äquatoriale Position einnimmt. So erscheinen im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **4** die Methylenprotonen bei

$\delta = 2.3$  und 3.6. Da die Kopplungskonstante  $^4J_{\text{HP}} = 4.9$  Hz im Hochfeldteil des Spektrums liegt, wurde das Signal den äquatorialen Protonen zugeschrieben. Im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von **3** und **4** koppeln die Methylenkohlenstoffatome C-4 und C-6 mit dem Phosphor ( $^3J_{\text{CP}} = 6.2$  bzw. 5.7 Hz), was eine antiperiplanare Konformation des C-S-C-P-Fragmentes anzeigt und damit auch die bevorzugte äquatoriale Anordnung der Triphenylphosphoniogruppe in Lösung. In Übereinstimmung mit diesem Befund sind auch die Werte des  $\gamma$ -Effektes (0.135 und  $-0.26$  für **3** bzw. **4**).

Von jeweils beiden Konformeren ausgehende Äquilibrierungen ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{Et}_3\text{N}$ , 293 K,  $^{31}\text{P}$ -NMR-Untersuchung) der diastereomeren Dithiane **5** und **6** ermöglichen die Abschätzung der folgenden Gleichgewichtskonstanten und  $\Delta G^0$ -Werte:  $K = 1.74$ ,  $\Delta G_{293}^0 = -0.32 \text{ kcal mol}^{-1}$  für **5** und  $K = 6.10$ ,  $\Delta G_{293}^0 = -1.05 \text{ kcal mol}^{-1}$  für **6**. Die  $K$ - und  $\Delta G^0$ -Werte für das Konformerengleichgewicht der labilen Verbindungen **3** und **4** wurden nach der Eiel-Gleichung<sup>[13]</sup> berechnet, unter der Annahme, daß der Wert des  $\gamma$ -Effekts auf die chemischen Verschiebungen im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum dieser Systeme der gewichtete Durchschnittswert derer für die diastereomeren Modelldithiane **5** und **6** ist. Auf diese Weise wurden die folgenden Werte erhalten:  $K = 4.84$ ,  $\Delta G_{293}^0 = -0.92 \text{ kcal mol}^{-1}$  für **3**,  $K = 3.14$ ,  $\Delta G_{293}^0 = -0.66 \text{ kcal mol}^{-1}$  für **4** unter Verwendung von *cis*- und *trans*-**5** als Modellverbindungen;  $K = 3.65$ ,  $\Delta G_{293}^0 = -0.75 \text{ kcal mol}^{-1}$  für **3**,  $K = 2.35$ ,  $\Delta G_{293}^0 = -0.50 \text{ kcal mol}^{-1}$  für **4** unter Verwendung von *trans*- und *cis*-**6** als Modellverbindungen. Ferner zeigt das  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum von **4** bei 190 K zwei Singulets bei  $\delta = 22.0$  und 26.2, welche dem axialen bzw. äquatorialen Konformer von **4** zugeschrieben werden können. Aus dem Intensitätsverhältnis 1:2.5 ergibt sich die Gleichgewichtskonstante  $K_{190} = 2.5$ <sup>[14]</sup>. Dieser Wert entspricht  $\Delta G_{190} = -0.35 \text{ kcal mol}^{-1}$  und kommt den berechneten recht nahe.



Unsere Befunde zeigen eine überraschend geringfügige Bevorzugung der äquatorialen Position durch die sperrige 2-Triphenylphosphoniogruppe in 1,3-Dithianen<sup>[15]</sup>. Höchstwahrscheinlich wirkt in diesem Falle ein beträchtlicher anomerer Effekt, der teilweise die 1,3-diaxial abstoßenden Wechselwirkungen kompensiert<sup>[16]</sup>.

Die große Bandbreite an experimentell bestimmten oder berechneten  $K$ - und  $\Delta G^0$ -Werten der 2-Triphenylphosphonio-1,3-dithiane **3**–**6** führt wahrscheinlich von Lösungsmitteleffekten auf die Konformerengleichgewichte der unterschiedlich substituierten 1,3-Dithiane her, welche sich, wenn auch nur geringfügig, auch in einigen Strukturparametern unterscheiden sollten. Der Lösungsmitteleffekt spielt möglicherweise eine wichtige Rolle, insbesondere bei Systemen, deren sterische und anomere Effekte in entgegengesetzter Richtung wirken. Daher könnten auch kleine Störungen durch das Solvens beträchtliche Auswirkungen auf die  $K$ - und  $\Delta G^0$ -Werte haben<sup>[17]</sup>.

Für den anomeren Effekt in den von uns untersuchten Dithianen können drei Ursachen in Betracht gezogen werden: Die erste, allgemein akzeptierte könnte  $n_s \rightarrow \sigma_{\text{C}-\text{P}}^*$ -Konjugation sein<sup>[8]</sup>. Die zweite, kürzlich von *Juaristi*<sup>[21]</sup> vorgeschlagene basiert auf Through-Space-3p-3d-Elektronenübertragung vom Schwefel zum Phosphor, die im Falle der axia-

len Konformation auftritt. Schließlich könnte noch im Falle der äquatorialen Triphenylphosphoniogruppe eine abstoßende Wechselwirkung zwischen freien Elektronenpaaren an den Schwefelatomen und den  $\pi$ -Elektronen des Phenylrings destabilisierend wirksam sein.

Eingegangen am 2. November 1990,  
veränderte Fassung am 17. Januar 1991 [Z 4265]

- [1] M. Mikolajczyk, *Pure Appl. Chem.* 57 (1987) 983.
- [2] E. Juaristi, *Heteroatom Chem.* 1 (1990) 267.
- [3] M. Mikolajczyk, P. Graczyk, M. W. Wieczorek, G. Bujacz, Y. T. Struchkov, M. Y. Antipin, *J. Org. Chem.* 53 (1988) 3609.
- [4] E. Juaristi, A. Flores-Vela, V. Labastida, M. Ordonez, *J. Phys. Org. Chem.* 2 (1989) 349.
- [5] M. Mikolajczyk, P. Graczyk, M. W. Wieczorek, G. Bujacz, *Tetrahedron Lett.* 29 (1988) 6801.
- [6] E. Juaristi, A. Flores-Vela, V. Labastida, *J. Org. Chem.* 54 (1989) 5191.
- [7] J. T. Edward, *Chem. Ind. (London)* 1955, 1102.
- [8] A. J. Kirby: *The Anomeric Effect and Related Stereoelectronic Effects at Oxygen*, Springer, Berlin 1983.
- [9] *cis*-**5** kristallisierte als 1:1-Komplex mit Dimethylformamid,  $F_p = 195$  200 °C. Die Röntgenstrukturanalyse wurde mit Kristallen dieses Komplexes durchgeführt.
- [10] Kristalldaten von *cis*-**5**-DMF:  $C_{24}H_{34}ON_3PCl$  (545.14), monoklin; Raumgruppe:  $P2_1$ ,  $n$ :  $a = 10.282(2)$ ,  $b = 19.169(2)$ ,  $c = 14.908(2)$  Å,  $\beta = 91.36(1)$ ,  $V = 2937.3(8)$  Å $^3$ ;  $Z = 4$ ;  $\mu(Mo_K) = 3.6$  cm $^{-1}$ ,  $\rho_{app} = 1.28$  g cm $^{-3}$ . Gesamtzahl der Reflexe: 6950; unabhängige Reflexe: 6377. CAD4-Diffraktometer. Die Gitterkonstanten wurden durch Kleinste-Quadrat-Anpassung von 25 Reflexen im Bereich von  $\theta = 10.23 - 12.89$  verfeinert. Die Struktur wurde mit dem Programm SHELX-86 gelöst. 4511 beobachtete Reflexe [ $I > 3\sigma(I)$ ] wurden zur Kleinste-Quadrat-Vollmatrix-Verfeinerung unter Benutzung von F's verwendet;  $R = 0.063$ ,  $R_w = 0.068$  für 316 verfeinerte Parameter. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturerforschung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-55 085, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [11] In 5-*tert*-Butyl-1,3-dithian und 4,6-Dimethyl-1,3-dithian erscheinen die Signale der axialen Protonen an C-4 und C-6 bei  $\delta = 2.63$  bzw. 2.84. Somit beträgt der entschirmende Effekt der äquatorialen Triphenylphosphoniogruppe  $\Delta\delta = 1.18$  und 1.24 für **5** bzw. **6**.
- [12] M. Mikolajczyk, P. Graczyk, P. Balczewski, *Tetrahedron Lett.* 28 (1987) 573.
- [13] E. Eliel, *Chem. Ind. (London)* 1959, 568.
- [14] Der  $K_{190}$ -Wert sollte größer sein als  $K_{293}$ ; deshalb wäre **6** das bessere Bezugssystem.
- [15] Nach der Röntgenstrukturanalyse von **4** befindet sie sich im festen Zustand in axialer Position.
- [16] Obwohl die Größe des anomeren Effektes in den 2-Triphenylphosphonio-1,3-dithianen wegen des Fehlens des A-Wertes für das entsprechende Cyclohexan nicht berechnet werden konnte, ist es möglich, den Wert grob abzuschätzen, unter der Annahme, daß die Triphenylphosphoniogruppe größer ist als die Diphenylthiophosphinoylgruppe. Der A-Wert der letzteren wurde von Juaristi et al. [2] zu 3.61 kcal mol $^{-1}$  bestimmt. Daher sollte ein in **5** und **6** wirkender anomerer Effekt mindestens 2.5 kcal mol $^{-1}$  betragen. Entsprechend substituierte Triphenylphosphoniocyclohexane werden derzeit von uns synthetisiert.
- [17] Ähnliche Unterschiede von  $K$ - und  $\Delta G^\circ$ -Werten (bis zu 0.25 kcal mol $^{-1}$ ) wurden von Tschierske et al. [18] beobachtet.
- [18] C. Tschierske, H. Köhler, Z. Zaschke, F. Kleinpeter, *Tetrahedron* 45 (1989) 6987.

## Zur Blockierung acider Zentren bei der hydrothermalen Desaluminierung von ZSM-5-Zeolithen

Von *Manfred Richter\**

Die Wasserdampfbehandlung von ZSM-5-Zeolithen bei hohen Temperaturen entfernt Aluminium aus Gitterpositionen und verringert damit die Konzentration acider Zentren. Die Frage, ob die im Verlauf der Desaluminierung entstehen-

den Extragitter-Aluminium-Spezies ( $Al_{ex}$ ) acide Zentren des Gitters blockieren, wird unterschiedlich beantwortet. *Vogt* et al.<sup>[1]</sup> finden z. B. für den Zeolith ZSM-5 nach Desaluminierung mit HCl in Lösung eine Erhöhung der Konzentration acider Zentren. Offensichtlich führt die Säurebehandlung zur Extraktion von  $Al_{ex}$  und damit zu einer Freilegung von Gitter-Brønsted-Zentren. Zu analogen Aussagen kommen *Mavrodinova* et al.<sup>[2]</sup> für den Zeolith US-Y: Nach Extraktion von  $Al_{ex}$  mit 0.1 N HCl wird anhand der NH<sub>3</sub>-Thermodesorption sowohl eine Erhöhung der Gesamtkonzentration acider Zentren als auch eine Modifizierung der Aciditätsverteilung beobachtet. Die Autoren folgern, daß  $Al_{ex}$ -Spezies teilweise Gitter-Brønsted-Zentren neutralisieren. Für die ZSM-5-Zeolithe T 3 und HS 30 der Chemie AG Bitterfeld, die ohne organische Strukturbildner (Template) synthetisiert wurden, zeigen IR-spektroskopische Untersuchungen und die Ergebnisse der NH<sub>3</sub>-Thermodesorption<sup>[3, 4]</sup>, daß durch eine Extraktion hydrothermal desaluminierter Proben mit 1 M HNO<sub>3</sub> weder eine weitere Desaluminierung erfolgt noch die Zahl acider Zentren zunimmt.

Dennoch führt die Isomerisierung von *m*-Xylool an derartig vorbehandelten Proben zu höheren Umsätzen und zu einem modifizierten Isomerenverhältnis (geringerer Anteil an *p*-Xylool), d. h. zu einer verringerten Formselektivität<sup>[5, 6]</sup>. Dies wird mit einer partiellen Extraktion von  $Al_{ex}$  und der damit verbundenen Freilegung blockierter Zentren der inneren und äußeren Zeolith-Oberfläche erklärt<sup>[6]</sup>. Da die Reaktion von *m*-Xylool an ZSM-5-Zeolithen durch Stofftransporteffekte überlagert ist<sup>[5]</sup>, die je nach Konzentration von  $Al_{ex}$  variieren, läßt sich allein anhand von Aktivitäts- und Selektivitätsänderungen nicht entscheiden, ob die Blockierung acider Zentren durch  $Al_{ex}$  oder die Freilegung solcher Zentren bei der Extraktion für die beobachteten Effekte verantwortlich ist.

Dieser Beitrag weist für die in<sup>[3–6]</sup> untersuchten ZSM-5-Zeolithe durch Überprüfung ihrer katalytischen Aktivität nach, daß die Extraktion von  $Al_{ex}$  keine aciden Zentren freilegt, d. h. die vorangegangene hydrothermale Desaluminierung acide Zentren nicht blockiert hat. Als Testreaktionen dienen die Isomerisierung von *m*-Xylool und die Umwandlung von Ethylbenzol. Die letztere Reaktion ist aufgrund des kleineren kinetischen Durchmessers des Ethylbenzols nicht durch innere Stofftransporteffekte überlagert.

Ausgehend von der NH<sub>4</sub>-Form des Templat-frei synthetisierten ZSM-5-Zeoliths HS 30 wurden durch hydrothermale Behandlung<sup>[7]</sup> Proben unterschiedlichen Desaluminierungsgrades hergestellt und deren katalytische Aktivität, einschließlich der des unbehandelten Zeoliths, sowohl ohne als auch nach Extraktion mit 2 M HNO<sub>3</sub> (385 K, 2 h) bestimmt. Angaben zu experimentellen Einzelheiten der Bestimmung des Si/Al(Gitter)-Verhältnisses, der Aciditäts-Charakterisierung und der Durchführung der Messungen zur katalytischen Aktivität finden sich in<sup>[4–6, 8]</sup>. In Tabelle 1 sind die untersuchten Proben zusammengefaßt.

Tabelle 1. Untersuchte Zeolithproben[a].

Probe	1	2	3	4
Behandlung	2 h, 775 K Flachbett	Hydrothermale Behandlung bei 775 K 1 h[b]	3 h	6 h
Si/Al (Gitter)	20.0	31.0	51.5	75.4
Al <sub>ex</sub> (gesamt)[c]	0.088	0.359	0.562	0.660
Al <sub>ex</sub> (extr.)[d]	0.021	0.025	0.11	0.153

[a] Ausgangsmaterial war der ZSM-5-Zeolith HS 30 in der NH<sub>4</sub>-Form, Si/Al(Gitter) = 20. [b] Zusätzliche Calcination (2 h bei 775 K unter Flachbettbedingungen (ca. 2 cm Schichthöhe). [c] Konzentration an Al<sub>ex</sub> nach Desaluminierung, Angaben in mmol Al g $^{-1}$ , Gesamt-Al-Gehalt 0.871 mmol g $^{-1}$ . [d] Menge des bei Extraktion mit 2 M HNO<sub>3</sub> (385 K, 2 h) löslichen Al<sub>ex</sub> in mmol g $^{-1}$ .

[\*] Dr. M. Richter

Institut für Physikalische Chemie, Bereich Katalyse  
Rudower Chaussee 5, D-1199 Berlin-Adlershof