

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

Die *m*-Xylool-Isomerisierung an den Zeolithproben zeigt (Abb. 1 a), daß bei Si/Al(Gitter)-Verhältnissen > 30 die Umsätze abnehmen, die Extraktion von etwa 20 % an Al<sub>ex</sub> (vgl. Tabelle 1) jedoch den Umsatz um maximal 20 % erhöht. Da ein Aktivitätsverlust bei fortschreitender Desaluminierung unvermeidlich ist (die Konzentration acider Zentren wird durch die Umwandlung von Al des Zeolithgitters in Al<sub>ex</sub> verringert), läßt sich der Einfluß einer zusätzlichen Blockierung acider Zentren durch Al<sub>ex</sub> nicht abschätzen. Die höhere

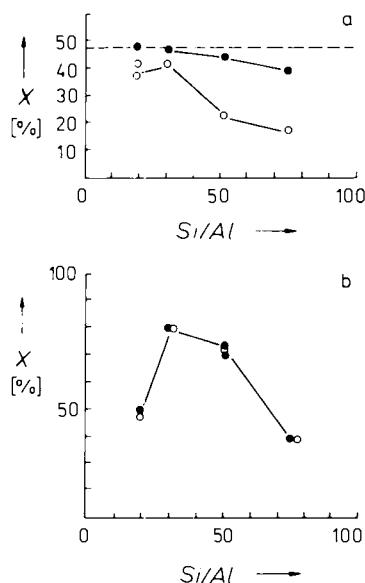


Abb. 1. Abhängigkeit des Umsatzes  $X$  von *m*-Xylool (a) und Ethylbenzol (b) vom Si/Al(Gitter)-Verhältnis des ZSM-5-Zeoliths. ○ Proben desaluminiert, nicht extrahiert. ● Proben desaluminiert, extrahiert. Reaktionsbedingungen: Normaldruck-Strömungsreaktor, Trägergas N<sub>2</sub> (10 L h<sup>-1</sup>, 1 Vol.-% „C<sub>w</sub>“) 1 g Zeolith (ohne Bindemittel), Reaktionstemperatur 623 K. - thermodynamischer Gleichgewichtsumsatz des *m*-Xylools bei 623 K [11].

Aktivität der extrahierten Proben wäre mit der Vorstellung vereinbar, daß die Extraktion von Al<sub>ex</sub> acide Zentren freilegt. Die geringere Formselektivität nach der Extraktion (niedrigeres *p*-/*o*-Xylool-Verhältnis, Abb. 2) käme durch die Freilegung blockierter Zentren auf der äußeren Zeolith-Oberfläche, die nicht formselektiv wirkt, zustande. Diese Interpretation ist jedoch nicht haltbar, zieht man die Ergebnisse der Ethylbenzol-Umwandlung unter gleichen Bedingungen in Betracht (Abb. 1 b). Für die Umsetzung des Ethylbenzols

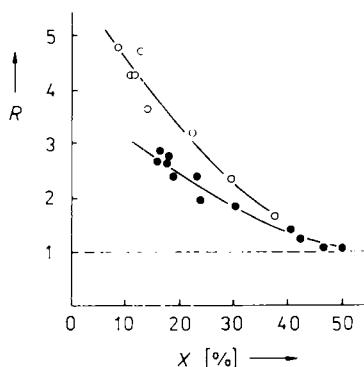


Abb. 2. Verhältnis  $R$  der *p*-/*o*-Xyloolbildung in Abhängigkeit vom *m*-Xylool-Umsatz für Probe 4. ○ Probe desaluminiert, nicht extrahiert. ● Probe desaluminiert, extrahiert. Reaktionstemperatur 573 K, Umsatzvariation durch Verweilzeitänderung. - thermodynamischer Gleichgewichtswert bei 573 K [11].

hat eine Extraktion säurelöslicher Al<sub>ex</sub>-Anteile keinen erkennbaren Einfluß auf die Aktivität der Proben, d. h. acide Zentren werden durch die Extraktion offensichtlich nicht freigelegt. Eine Blockierung dieser Zentren durch die bei der hydrothermalen Desaluminierung gebildeten Al<sub>ex</sub>-Spezies ist daher auszuschließen (unter der plausiblen Annahme, daß beide Testreaktionen prinzipiell an den gleichen aciden Zentren ablaufen). Das Aktivitätsmaximum, das für alle Proben in Abhängigkeit vom Si/Al-Verhältnis zu beobachten ist, könnte, analog der *n*-Hexan-Umwandlung an der H-Form von ZSM-5<sup>[9, 10]</sup>, auf eine spezielle Wechselwirkung des Substrates mit Brønsted-Zentren und Al<sub>ex</sub>-Spezies zurückzuführen sein. Da sich auch nach Extraktion der löslichen Al<sub>ex</sub>-Anteile die Abhängigkeit der Aktivität vom Si/Al(Gitter)-Verhältnis des Zeoliths nicht ändert, ist, entsprechend dem Substrat *n*-Hexan<sup>[10, 11]</sup>, denkbar, daß unlösliche Al<sub>ex</sub>-Spezies für die modifizierte Wechselwirkung des Substrates mit den aktiven Zentren entscheidend sind. Es ergeben sich folgende Schlußfolgerungen:

1. Die Aktivitäts-/Selektivitäts-Änderungen bei der *m*-Xylool-Isomerisierung sind nur scheinbar durch eine Blockierung oder Freilegung acider Zentren der inneren/äußeren Oberfläche der ZSM-5-Zeolithe bedingt.
2. Die Ergebnisse der Ethylbenzol-Umwandlung bestätigen die Aussagen der IR-Spektroskopie<sup>[3, 4]</sup> und der NH<sub>3</sub>-Thermodesorption<sup>[4]</sup>: Eine Extraktion von Al<sub>ex</sub> legt weder acide Zentren frei noch werden dadurch neue Zentren gebildet.
3. Die Aktivitäts-/Selektivitätsänderungen bei der *m*-Xylool-Isomerisierung sind offensichtlich eine Folge des durch Al<sub>ex</sub> beeinflußten Stofftransports. Dies betrifft nicht nur die Diffusion der Isomere, sondern auch die Bewegung des *m*-Xylools im Poresystem. Die Reaktion läuft im Gebiet der inneren Diffusion ab, wie die Aktivierungsenergie für die *m*-Xylool-Umsetzung<sup>[5]</sup> nahelegt. Da *p*-/*o*-Xylool-Werte oberhalb des thermodynamischen Gleichgewichtsverhältnisses (Abb. 2) auch an den extrahierten Kontaktten beobachtet werden, sind mit der Entfernung des säurelöslichen Al<sub>ex</sub>-Anteils die Stofftransport-Barrieren noch nicht vollständig beseitigt.

Eingegangen am 20. Dezember 1990 [Z 4348]

- [1] F. Vogt, K.-P. Wendlandt, J. J. Isakov, T. A. Isakova, C. M. Minacev, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 563 (1988) 127–135.
- [2] V. Mavrodinova, V. Penchev, U. Lohse, H. Stach, *Zeolites* 9 (1989) 197–202.
- [3] E. Löfller, C. Peuker, H.-G. Jerschkewitz, *Catal. Today* 3 (1988) 415–420.
- [4] G. Öhlmann, H.-G. Jerschkewitz, G. Lischke, B. Parlitz, M. Richter, R. Eckelt, *Z. Chem.* 28 (1988) 161–168.
- [5] M. Richter, W. Fiebig, H.-G. Jerschkewitz, G. Lischke, G. Öhlmann, *Zeolites* 9 (1989) 238–246.
- [6] U. Kürschner, H.-G. Jerschkewitz, E. Schreier, J. Völter, *Appl. Catal.* 57 (1990) 167–177.
- [7] Die hydrothermale Behandlung erfolgte ausgehend von der NH<sub>4</sub>-Form des Zeoliths durch Überleiten von Wasserdampf (ca. 1.5 mol h<sup>-1</sup>) bei 775 K für die in Tabelle 1 angegebenen Zeiten. Bei kurzer hydrothermaler Behandlung war zur vollständigen Überführung der NH<sub>4</sub>-Form in die H-Form eine nachträgliche Calcination erforderlich. Die H-Form der nicht desaluminierten Probe wurde durch thermische Zersetzung der NH<sub>4</sub>-Form hergestellt.
- [8] W. Schwieger, K.-H. Bergk, E. Alsdorf, U. Lohse, B. Parlitz, *Z. Phys. Chem. (Leipzig)* 271 (1990) 243–257.
- [9] R. M. Lago, E. O. Haag, R. J. Mikovsky, D. H. Olson, S. D. Hellring, K. D. Schmidt, G. I. Kerr in L. Murakami, A. Iijima, J. P. Ward (Hrsg.): *New Developments in Zeolite Science and Technology (Proc. 7th Int. Zeolite Conf., Tokyo 1986)* Elsevier, Amsterdam 1986, S. 677–687.
- [10] V. L. Zholobenko, L. M. Kustov, V. B. Kazansky, E. Löfller, U. Lohse, C. Peuker, G. Öhlmann, *Zeolites* 10 (1990) 304–306.
- [11] E. Brunner, H. Ernst, D. Freude, M. Hunger, H. Pfeifer, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 49 (1989) 623–632.
- [12] W. W. Kaeding, C. Chu, L. B. Young, B. Weinstein, S. A. Butter, *J. Catal.* 67 (1981) 159–174.