

Als beste Synthesewege für Ti-TMS1 ergaben sich also: a) Zunächst Tetradecylphosphat zum Titan(acetylacetonat)triisopropoxid hinzufügen, dann bei -78°C hydrolysieren und schließlich bei 80°C , einem Tensid:Ti-Verhältnis von 1:1 und einem pH-Wert von 4–6 in Gegenwart von 1 Äquiv. KCl altern. b) Hinzufügen von Titan(acetylacetonat)triisopropoxid zu einer Lösung, die 10 Gew.-% eines Monokaliumsalzes des Tensids bei pH 4–6 enthält, gefolgt von der einige Tage dauernden Alterung bei 80°C .

Wir haben das erste hexagonal geordnete, mesoporöse Material auf der Basis eines frühen Übergangsmetalloxides hergestellt. Die Synthese folgte einem modifizierten Sol-Gel-Prozeß und sollte sich auf eine Vielzahl meso- und mikroporöser Materialien ausdehnen lassen, deren Zusammensetzungsbreite weit über die typischen Alumosilicat-Formulierungen hinausgeht. Wir haben auch die ersten Beispiele von mesoporösen Materialien beschrieben, die auf Übergangsmetalloxiden basieren und die Porenstruktur nach der Templatenfernung beibehalten. Diese neuen Materialien sollten in vielen Gebieten anwendbar sein, zum Beispiel in der Katalyse, der Adsorption, der nicht-linearen Optik oder der thermischen und akustischen Isolierung.

Experimentelles

Röntgenbeugungsdaten wurden entweder auf einem Siemens-D-5000-Diffraktometer mit $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung (2.2 kW) und einem Szintillationsdetektor oder auf einem Rigaku-RU-300- θ -2 θ -Diffraktometer mit einer rotierenden Anode ($\text{CuK}\alpha$ -Strahlung, 10 kW) aufgenommen. Hochauflösende TEM-Bilder und Elektronenbeugungsmuster wurden an einem JEOL-2010-Transmissionselektronenmikroskop, das mit 200 kV arbeitete, erhalten. Die dafür notwendigen Proben wurden durch Ultraschallbehandlung in Isopropylalkohol suspendiert und auf einem Kohlenstoffbeschichteten Kupfernetz gesammelt. N_2 -Adsorptionsdaten wurden auf einem Micromeritics-ASAP-2000-Sorptionsanalysator gemessen.

Typische Synthese: Tetradecylphosphat (3.75 g, 8.8 mmol) wurde in Wasser, das KOH (0.49 g, 8.8 mmol) enthält, gelöst und mit 12.5 M HCl auf pH 5.0 eingestellt. In einem anderen Becherglas wurde Titanisopropoxid (5.0 g, 8.8 mmol) mit Acetylaceton (0.9 mL, 8.8 mmol) umgesetzt. Die Lösung wurde unter Wärmeentwicklung sofort gelb. Sie wurde gekühlt und dann der Tensidlösung unter heftigem Rühren hinzugefügt. Der dickliche gelbe Schaum wurde zunächst 2 h bei Raumtemperatur und dann 5 d bei 80°C gealtert. Das dann vorliegende feinteilige gelbe Pulver wurde abfiltriert, mit drei Portionen von je 100 mL Wasser gewaschen und in einem Ofen bei 120°C ca. 15 h getrocknet. Die Calcinierung bei 350°C an Luft lieferte eine mesoporöse Ti-TMS1-Probe mit einer Oberfläche von $196\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ und einer Porengröße von 32 Å.

Eingegangen am 3. Mai 1995 [Z 7957]

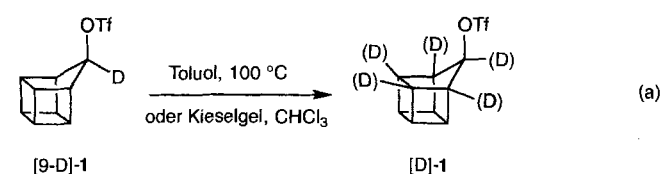
Stichworte: Mesoporöse Materialien · Molekularsiebe · Sol-Gel-Verfahren · Titandioxid

- [1] C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartulli, J. S. Beck, *Nature* **1992**, 359, 710.
- [2] J. S. Beck, J. C. Vartulli, W. J. Roth, M. E. Leonowicz, C. T. Kresge, K. D. Schmitt, C. T.-W. Chu, D. H. Olson, E. W. Shepard, S. B. McCullen, J. B. Higgins, J. L. Schlenker, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 10834.
- [3] C.-Y. Chen, H.-X. Li, M. E. Davis, *Microporous Mater.* **1993**, 2, 17.
- [4] M. E. Davis, *Nature* **1993**, 364, 391.
- [5] a) Q. Huo, D. I. Margolese, U. Cielsa, P. Feng, T. E. Gier, P. Sieger, R. Leon, P. M. Petroff, F. Schüth, G. Stucky, *Nature* **1994**, 368, 317; b) U. Cielsa, D. Demuth, R. Leon, P. Petroff, G. Stucky, K. Unger, F. Schüth, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 1387.
- [6] Q. Huo, D. I. Margolese, U. Cielsa, D. G. Demuth, P. Feng, T. E. Gier, P. Sieger, A. Firouzi, B. F. Chmelka, F. Schüth, G. Stucky, *Chem. Mater.* **1994**, 6, 1176.
- [7] D. M. Antonelli, J. Y. Ying, *Nature*, eingereicht.
- [8] J. Y. Ying, D. M. Antonelli, eingereichtes Patent, USA.
- [9] a) A. Corma, M. T. Navarro, J. Pérez-Pariente, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 147; b) P. T. Tanev, M. Chibwe, T. J. Pinnavaia, *Nature* **1994**, 368, 321.
- [10] J. C. Vartulli, K. D. Schmitt, C. T. Kresge, W. J. Roth, M. E. Leonowicz, S. B. McCullen, S. D. Hellring, J. S. Beck, J. L. Schlenker, D. H. Olson, E. W. Shepard, *Chem. Mater.* **1994**, 6, 2317.
- [11] P. T. Tanev, T. J. Pinnavaia, *Science* **1995**, 267, 865.
- [12] J. C. Debsikdar, *J. Non-Cryst. Solids* **1986**, 231.
- [13] R. S. Cooper, *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1963**, 40, 642.
- [14] R. S. Cooper, A. D. Urber, *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1964**, 41, 337.

Hochdruckinduzierter intramolekularer Deuteriumaustausch: [9-D]9-Homocubyltriflat, ein auf Druck reagierendes Molekül**

Urs P. Spitz und Philip E. Eaton*

9-Homocubyltriflat **1** und ähnliche Verbindungen werden über ein Konfaktionspaar solvolysiert, in dem das σ -verbrückte Homocubyl-Kation **2** vorliegt^[1, 2]. In Übereinstimmung mit dieser Interpretation wiesen wir nach, daß [9-D]9-Homocubyltriflat [9-D]-**1** bei Wärmezufuhr oder Kontakt mit polaren Festkörpern wie Kieselgel automerisiert, wobei eine Deuteriumverteilung über fünf Positionen des Homocubylgerüsts resultiert [Gl. (a)]^[1]. Das gleiche Resultat findet man auch im zurückgewonnenen Edukt einer unvollständigen Solvolyse von [9-D]-**1**. Dies bedeutet, daß ausschließlich die C-C-Bindungen Wagner-Meerwein-Umlagerungen eingehen, die sich in *anti*-Position zur ionenpaarbildenden Abgangsgruppe befinden. Automerisierungen über längere Zeiträume führen zur formalen Rotation eines Cyclopentyl-Kations relativ zu einem Cyclobutanring. Diese Automerisierungen laufen in Lösungen von 9-Homocubyltriflat einfach ab, wenn Druck ausgeübt wird, wie wir im folgenden berichten werden.



Markiertes Triflat [9-D]-**1**^[1] in Dichlormethan wurde hierzu hydrostatischen Drücken von ungefähr 10000 atm ausgesetzt^[3]. Nach unterschiedlich langer Zeit wurde das Triflat zurückgewonnen und die Deuteriumverteilung durch ^1H - und ^2H -NMR-Spektroskopie bestimmt. Die in Tabelle 1 enthaltenen

Markiertes Triflat [9-D]-**1**^[1] in Dichlormethan wurde hierzu hydrostatischen Drücken von ungefähr 10000 atm ausgesetzt^[3]. Nach unterschiedlich langer Zeit wurde das Triflat zurückgewonnen und die Deuteriumverteilung durch ^1H - und ^2H -NMR-Spektroskopie bestimmt. Die in Tabelle 1 enthaltenen

Tabelle 1. Druckinduzierter Austausch im markierten Triflat [9-D]-**1** als Funktion der Zeit.

Eintrag	Druck [atm]	Zeit [h]	D an Position [a]		
			C(9)	C(1,8)	C(2,3)
1	10000	0.25	70	30	≈0
2	10700	1.75	52	41	7
3	9400	6	46	41	13
4	10000	12	23	40	37
5	10000	72	20	40	40

[a] In % ($\pm 3\%$); durch Integration der ^1H -NMR-Signale bestimmt. Der Vergleich mit den Daten des ^2H -NMR-Spektrums war zufriedenstellend.

[*] Prof. P. E. Eaton, Dr. U. P. Spitz
Department of Chemistry
The University of Chicago
5735 S. Ellis Ave., Chicago, IL 60637 (USA)
Telefax: Int. + 312/702-0805
E-mail: pde2@midway.uchicago.edu

[**] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation gefördert.

Daten zeigen, daß bei hohen Drücken ein nichtsolvolytischer, hochstereoselektiver Verteilungsprozeß stattgefunden hat^[4]. Nach mehreren Tagen (Eintrag 5) resultierte eine statistische Verteilung des Deuteriumatoms [20% C(9), 40% C(1,8) und 40% C(2,3)] über die *syn*-Fläche. Unter Normaldruck und sonst gleichen Bedingungen wurde keine signifikante Verteilung des markierten Atoms beobachtet. Trotz einer Dunkelfärbung der Triflatlösung unter Druck konnte NMR-spektroskopisch keine wesentliche Zersetzung nachgewiesen werden. Dies ist erstaunlich, da mindestens zehn Automerisierungen – wovon jede die Bildung des Ionenpaares und eine interne Rückbildung des Triflats beinhaltet – nötig sind, um das Deuteriumatom gleichmäßig ($\pm 3\%$) über die fünf Positionen zu verteilen. Im Gegensatz hierzu trat bei einem thermisch induzierten Deuteriumaustausch (in heißem Toluol) eine vollständige Zersetzung des Triflats auf, lange bevor eine statistische Verteilung des Deuteriumatoms erreicht wurde^[1].

Chemische Reaktionen können durch Druck auf zwei Arten beeinflusst werden^[5]. Die erste und intuitiv naheliegende folgt dem Prinzip von Le Chatelier: Eine Druckerhöhung bewirkt eine Volumenabnahme, weshalb Reaktionsgeschwindigkeiten bei Druckzunahme stark ansteigen, wenn Moleküle im Übergangszustand assoziieren (negatives Aktivierungsvolumen). Die zweite ist weniger naheliegend, nämlich die Elektrostriktion: Die durch eine Ladung (ein Ion) in einem Dielektrikum (einem Solvens) induzierte Polarisierung verstärkt die intermolekularen Kräfte, was eine dichtere Packung des Dielektrikums und damit eine Verringerung seines Volumens zur Folge hat. Deshalb können Prozesse, die eine Ladungstrennung beinhalten, durch Druckerhöhung begünstigt werden. Unserer Meinung nach ist die Elektrostriktion die Triebkraft der von uns hier geschilderten Prozesse. In diesem außergewöhnlichen Fall steuert der Druck die relative Geschwindigkeit, mit der ein Cyclobutanrelativ zu einem Cyclopentanring rotiert.

Eingegangen am 8. Mai 1995 [Z 7967]

Stichworte: Automerisierungen · Carbokationen · Elektrostriktion · Hochdruckchemie

[1] U. P. Spitz, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 10174.

[2] a) P. von R. Schleyer, J. J. Harper, G. L. Dunn, V. J. DiPasquo, J. R. E. Hoover, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 698; b) R. E. Leone, P. von R. Schleyer, *Angew. Chem.* **1970**, *82*, 889; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1970**, *9*, 860; c) R. E. Leone, J. C. Barborak, P. von R. Schleyer, *Carbonium Ions*, Wiley-Interscience, New York, **1973**, S. 1863–1869; d) A. P. Marchand, *Chem. Rev.* **1989**, *89*, 1011; e) J. C. Barborak, R. Pettit, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 3080; f) P. Ahlberg, G. Jonsäll, C. Engdahl, *Adv. Phys. Org. Chem.* **1983**, *223*.

[3] Die Apparatur (LECCO, Modell PG-200 HPC) besteht aus einer Stahlkammer, die eine Probenhalterung, umgeben von Hydrauliköl (Rizinusöl), enthält. Zur Druckerhöhung diente ein hydraulisch betriebener Druckkolben mit differentieller Fläche. Die Probe befand sich in einem mit Glasstopfen verschlossenen Teflonröhrchen.

[4] Während der Druckzunahme entsteht beträchtliche adiabatische Wärme, die die experimentellen Ergebnisse beeinflussen könnte. Um diese Gefahr zu reduzieren, wurden die Experimente mit in Eiswasser vorgekühlten Proben durchgeführt und der Druck nur relativ langsam erhöht.

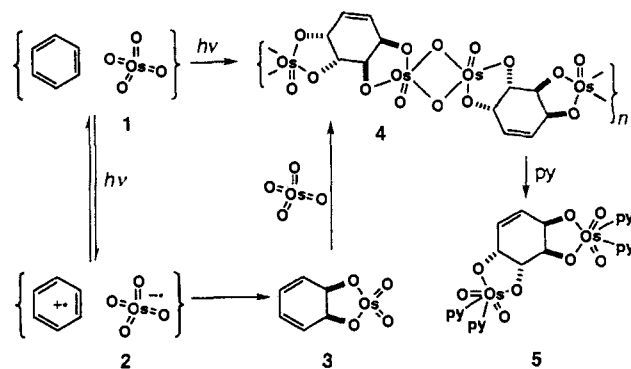
[5] Einen exzellenten und ausführlichen Überblick über den Einfluß des Drucks auf organische Reaktionen findet man bei W. J. le Noble in *High Pressure Organic Chemistry*, Vol. 37 (Hrsg.: W. J. le Noble), Elsevier, New York, **1988**, S. 1.

Katalytische, photoinduzierte Charge-Transfer-Osmylierung, ein neuer Weg von Arenen zu Cyclitderivaten**

William B. Motherwell* und Alvin S. Williams

Stämme von *Pseudomonas putida* können Benzol stereospezifisch *cis*-dihydroxylieren^[1]. Dies hat in jüngster Zeit starkes Interesse unter synthetisch arbeitenden Organikern hervorgerufen. Die erhaltenen *cis*-Diendole und funktionalisierten chiralen Derivate wurden häufig zur Synthese biologisch wichtiger Verbindungen, z.B. Condurite, Inosite, Prostaglandine und Kohlenhydrate, benutzt^[2–4]. Es war deshalb wünschenswert, eine einfache *chemische* Methode zur Synthese dieser nützlichen Bausteine zu entwickeln, besonders, da bei den gemeinhin verwendeten Reagentien für die In-vitro-Oxidation von Arenen, wie Ozon oder Rutheniumtetroxid, die Reaktion von der Spaltung des Kohlenstoffrings begleitet wird. Wir stellen hier die Ergebnisse einer vorläufigen Studie vor, in der erstmals eine direkte, metallkatalysierte Eintopfumwandlung von Benzol und einigen einfachen Arenen in Condurit- und Inositderivate gelang.

Ausgangspunkt für unsere Arbeit waren Befunde von Kochi und Wallis^[5]. Danach führt die UV-Bestrahlung des Elektronen-Donor-Acceptor(EDA)-Komplexes **1**^[6], der durch Mischen von Benzol mit Osmiumtetroxid gebildet wird, in Gegenwart eines Überschusses von OsO₄ und bei einer Frequenz größer oder gleich der des Absorptionsmaximums zu dem polymeren 2:1-Addukt **4** (Schema 1). Wie am Beispiel von Benzol gezeigt wurde, kann das Polymer durch Zugabe von Pyridin in das Monomer **5** umgewandelt werden. Nach dem vorgeschlagenen Mechanismus bildet sich durch photochemisch induzierte Ladungsübertragung im Komplex **1** zuerst das Ionenpaar **2**, das zum Osmatester **3** weiterreagiert; es folgt eine zweite, thermische *anti*-Osmylierung.



Schema 1.

Obwohl die Ausbeuten an isolierten Addukten wie **5** selbst bei stöchiometrischer Reaktion gering sind, waren wir zuversichtlich, den Prozeß durch sorgfältige Wahl von Lösungsmittel und Sauerstoffüberträger in bezug auf Osmium katalytisch machen zu können. Die Bildungswärme des Benzol-OsO₄-EDA-Komplexes war auf etwa 0.5 kcal mol⁻¹ geschätzt worden^[6]; deshalb

[*] Prof. W. B. Motherwell, A. S. Williams
Department of Chemistry, Christopher Ingold Laboratories
University College London
GB-London, WC1 0AJ (Großbritannien)
Telefax: Int. +171/380-7524

[**] Wir danken B. P. Research für ein Stipendium für A. S. W.