

leichte Entfernbarekeit. Die Behandlung der unter sauren und neutralen Bedingungen sehr stabilen Endiin-Vorläufer mit einer Base führt rasch zur Cycloreversion und zur Bildung von Endiinen. Diese Methode bietet viele Möglichkeiten zur Bildung von neuen cyclischen Endiinen. Vorläufer wie **11** haben, gebunden an geeignete Träger, ein Potential als neue Prodrugs.

Eingegangen am 4. Januar 1996 [Z 8699]

Stichworte: Endiine · Retro-Diels-Alder-Reaktionen · Synthesemethoden · Wirkstoffdesign

- [1] Übersicht: K. C. Nicolaou, W.-M. Dai, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1453; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 1387.
- [2] R. G. Bergman, *Acc. Chem. Res.* **1973**, *6*, 25.
- [3] Übersichten: a) K. C. Nicolaou, W.-M. Dai, S.-C. Tsay, V. A. Estevez, W. Wrascidlo, *Science* **1992**, *256*, 1172; b) K. C. Nicolaou, A. L. Smith, *Acc. Chem. Res.* **1992**, *25*, 497; c) K. C. Nicolaou, A. L. Smith, E. W. Yue, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1993**, *90*, 5881; d) M. E. Maier, *Synlett* **1995**, *13*; e) K. C. Nicolaou, A. L. Smith in *Modern Acetylene Chemistry* (Hrsg.: P. J. Stang, F. Diederich), VCH, Weinheim, **1995**, S. 203–283.
- [4] K. C. Nicolaou, G. Zuccarello, C. Riemer, V. A. Estevez, W.-M. Dai, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 7360; K. C. Nicolaou, G. Zuccarello, Y. Ogawa, E. J. Schweiger, T. Kumazawa, *ibid.* **1988**, *110*, 4866.
- [5] Kürzlich wurde ein elegantes Beispiel für Endiine beschrieben, bei denen eine Konformationsänderung der Kette die Bergman-Cyclisierung startet: L. Banfi, G. Guanti, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2613; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2393.
- [6] Übersichtsartikel über verschiedene Strategien zur Bildung von Endiinen einschließlich eines Kapitels über 1,5-Diine als Vorläufer: Lit. [3d]. Siehe auch: H. Hopf, M. Theurig, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1173; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1099.
- [7] A. G. Myers, P. S. Dragovich, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 5859.
- [8] M. E. Baier, B. Greiner, *Liebigs Ann. Chem.* **1992**, 855; M. E. Maier, T. Brandstetter, *Tetrahedron Lett.* **1991**, *32*, 3679.
- [9] H. Audrain, T. Skrydstrup, G. Ulibarri, D. S. Grierson, *Synlett* **1993**, *20*; H. Audrain, T. Skrydstrup, G. Ulibarri, C. Riche, A. Chiaroni, D. S. Grierson, *Tetrahedron* **1994**, *50*, 1469.
- [10] J. M. Nuss, M. M. Murphy, *Tetrahedron Lett.* **1994**, *35*, 37.
- [11] M. F. Semmelhack, J. Gallagher, *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 4121.
- [12] Übersicht: A. Ichihara, *Synthesis* **1987**, 207.
- [13] S. Knapp, R. M. Orna, K. E. Rodrigues, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 5494.
- [14] D. A. Evans, A. M. Golob, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 4765.
- [15] Übersicht: L. A. Paquette, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 642; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 609.
- [16] Siehe z.B. a) O. Papies, W. Grimme, *Tetrahedron Lett.* **1980**, *21*, 2799; b) T. V. RajanBabu, D. F. Eaton, T. Fukunaga, *J. Org. Chem.* **1983**, *48*, 652; c) J. V. N. Vara Prasad, P. Iyer, C. N. Pillai, *ibid.* **1982**, *47*, 1380; d) T. Miyashi, A. Ahmed, T. Mukai, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1984**, 179.
- [17] W. P. Griffith, S. V. Ley, *Aldrichimica Acta* **1990**, *23*, 13.
- [18] E. J. Corey, P. L. Fuchs, *Tetrahedron Lett.* **1972**, 3769.
- [19] Diese Kombination von Reagentien ist bei der Dichlormethylenierung von Lactonen verwendet worden, siehe: A. Bandzouzi, M. Lakhissi, Y. Chapleur, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1992**, *1471*; Y. Chapleur, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1984**, 449.
- [20] Ausgewählte physikalische Daten von **3**: $R_f = 0.44$ (Kieselgel, 20% Ether in Petrolether); IR (Film): $\nu_{\text{max}} = 3288, 3066, 3029, 2955, 2919, 1457, 1046, 754 \text{ cm}^{-1}$; $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.74$ (d, $J = 7.5 \text{ Hz}$, 1H, Ar), 7.54 (d, $J = 7.5 \text{ Hz}$, 1H, Ar), 7.50 (d, $J = 7.0 \text{ Hz}$, 2H, Ar), 7.41–7.14 (m, 9H, Ar), 5.56 (d, $J = 6.0 \text{ Hz}$, 1H, OCH_2O), 5.51 (d, $J = 6.0 \text{ Hz}$, 1H, OCH_2O), 5.06 (d, $J = 12.0 \text{ Hz}$, 1H, OCH_2Ph), 5.02 (d, $J = 12.0 \text{ Hz}$, 1H, OCH_2Ph), 4.35 (d, $J = 1.5 \text{ Hz}$, 1H, ArCHAr), 3.45 (dd, $J = 10.0, 2.5 \text{ Hz}$, 1H, $\text{OCCHC}\equiv\text{C}$), 3.26 (m, 1H, $\text{Ar}_2\text{CHC}\equiv\text{C}$), 2.16 (d, $J = 2.5 \text{ Hz}$, 1H, $\text{C}\equiv\text{CH}$), 2.07 (d, $J = 2.5 \text{ Hz}$, 1H, $\text{C}\equiv\text{CH}$); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): $\delta = 141.5, 140.8, 140.7, 137.8, 137.7, 128.4, 128.1, 127.7, 126.7, 126.4, 126.3, 126.2, 125.1, 123.6, 122.4, 121.9, 91.1, 83.4, 83.1, 81.4, 73.5, 72.3, 70.6, 48.8, 38.8, 36.8; hochauflößtes MS: ber. für $\text{C}_{28}\text{H}_{22}\text{O}_2\text{Na}$ ($M + \text{Na}^+$): 413.1518, gef.: 413.1538.$
- [21] Ursprünglich synthetisierten wir **1** mit 12% Ausbeute mit einer Ramberg-Bäcklund-Reaktion, siehe: Lit. [4]. Für eine neue Darstellung von **1**, die auf einer intramolekularen Carbonyl-Kupplung beruht, siehe: G. B. Jones, R. S. Huber, J. E. Mathews, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 1791. Siehe auch das Highlight: B. König, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 177; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 165.
- [22] Präzedenzfälle für die intramolekulare Bisalkylierung von Dialkyl-Dianionen finden sich in Arbeiten von Semmelhack, siehe Lit. [11] und M. F. Semmelhack, T. Neu, F. Foubelo, *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 5038; *Tetrahedron Lett.* **1992**, *33*, 3277.

[23] Ausgewählte physikalische Daten von **10**: $R_f = 0.30$ (Kieselgel, 20% Ether in Petrolether); IR (Film): $\nu_{\text{max}} = 3421 (\text{OH}), 2921, 1457, 1069, 754 \text{ cm}^{-1}$; $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.58$ (m, 1H, Ar), 7.48 (m, 1H, Ar), 7.32–7.13 (m, 6H, Ar), 4.29 (d, $J = 2.5 \text{ Hz}$, 1H, ArCHAr), 3.16 (br.s, 1H, OH), 3.10 (m, 1H, Ar₂CHCHC≡C), 3.03 (ddd, $J = 9.5, 3.5, 1.5 \text{ Hz}$, 1H, OCCHC≡C), 2.06–1.91 (m, 4H, $\text{C}\equiv\text{CCH}_2$), 1.49 (m, 2H, $\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{CH}_2$), 1.26 (m, 2H, $\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{CH}_2$); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): $\delta = 142.3, 141.5, 140.0, 138.9, 126.4, 126.3, 125.8, 125.6, 125.0, 123.5, 120.8, 120.1, 89.1, 88.1, 81.8, 79.5, 77.4, 48.4, 45.3, 38.1, 28.0, 28.0, 20.6, 20.5; hochauflößtes MS: ber. für $\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{Cs}$ ($M + \text{Cs}^+$): 457.0568, gef.: 457.0554.$

Mesoporöse Molekularsiebe aus Aluminiumoxid **

Stephen A. Bagshaw und Thomas J. Pinnavaia *

Bei den ursprünglichen Synthesen der mesoporösen Molekularsiebe vom M41S-Typ^[1, 2], die von Forschern der Firma Mobil durchgeführt wurden, beruhte der Aufbau der Mesostrukturen auf elektrostatischen Wechselwirkungen zwischen positiv geladenen Tensidmolekülen S^+ (von S = surfactant) und negativ geladenen anorganischen Vorläufermolekülen I^- (von I = inorganic). Nachdem zunächst bestätigt wurde^[3, 4], daß der Ordnungsprozeß auf elektrostatischen Wechselwirkungen beruht, wurden weitere ähnliche Synthesewege entdeckt. Diese nutzten Prozesse mit umgekehrter Ladungsverteilung (S^-I^+) oder solche, bei denen die Wechselwirkungen durch entgegengesetzte geladene Ionen vermittelt werden^[5–7]: $S^-M^+I^-$ oder $S^+X^-I^+$ (M^+ : Metallkation, X^- : Anion). Wir konnten zeigen, daß der Aufbau von Mesostrukturen zumindest im Falle des Siliciumdioxids auch auf der Basis von Wasserstoffbrückenbindungen zwischen neutralen anorganischen Vorläufern I^0 und neutralen Alkylamin-Tensiden S^0 oder nichtionischen Polyethylenoxid-Tensiden N^0 möglich ist^[8, 9]. Attard et al.^[10] haben kürzlich nachgewiesen, daß N^0 -Tenside in ihrer flüssigkristallinen Phase als authentische Template für die Synthese von silicatischen M41S-Materialien mit hexagonaler, kubischer oder lamellarer Struktur dienen können. Die N^0I^0 - und S^0I^0 -Wege haben im Vergleich zu den elektrostatischen Wegen wichtige Vorteile. Die meisten Metalle bilden Alkoxide oder andere neutrale Komplexe, die als I^0 -Vorläufer geeignet sind, weil sie sich hydrolysieren und durch Tenside anordnen lassen. Die Vielfalt der Zusammensetzungen der I^0 -Vorläufer ermöglicht die Synthese mesostrukturierter Oxide, die auf der Basis der elektrostatischen Ordnungsprozesse nicht oder nur schwierig herstellbar sind. Wir beschreiben hier die Erweiterung des Konzeptes der Struktursteuerung mit neutralen Tensiden auf die ersten Beispiele von Molekularsieben aus Aluminiumoxid.

Aluminimumoxide mit großen Oberflächen sind besonders wichtige industrielle Katalysatoren und Katalysatorträger^[11, 12]. Die Anwendungsmöglichkeiten dieser weit verbreiteten Materialien sind jedoch begrenzt, denn sie weisen nur Texturporosität auf, aber nicht die durch definierte Gerüste eingeschränkten Porenstrukturen, wie sie für Molekularsiebe charakteristisch sind. Es wurden auch vorher schon Versuche un-

[*] Prof. T. J. Pinnavaia, Dr. A. Bagshaw

Department of Chemistry and Center for Fundamental Materials Research
Michigan State University
East Lansing, MI 48824, U.S.A.
Telefax: Int. 517 432 1225
E-mail: Pinnavaia@cemvax.cem.msu.edu

[**] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation (CHE-9224102) gefördert.

Tabelle 1. Eigenschaften von mesoporösen MSU-X-Aluminiumoxid-Molekularsieben, die bei 773 K calciniert wurden.

Bezeichnung des Materials	Templat	Formel des Tensids	Menge des Templatzs [a] [mmol]	spezifische Oberfläche [$\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$]	d_{100} [nm]	HK-Porenweite [nm]	BJH-Porenweite [nm]	Mesoporenvolumen [b] [mL g^{-1}]
MSU-1	Tergitol 15-S-9 [c]	$\text{C}_{11-15}[\text{EO}]_9$	10.7	490	8.0	5.5	3.3	0.40
	Tergitol 15-S-12	$\text{C}_{11-15}[\text{EO}]_{12}$	8.5	425	8.5	6.5	3.5	0.44
	Tergitol 15-S-20	$\text{C}_{11-15}[\text{EO}]_{20}$	5.8	535	9.0	7.0	4.6	0.68
MSU-2	Igepal RC-760 [d]	$\text{C}_{12}\text{Ph}[\text{EO}]_{18}$	5.9	420	9.6	8.0	4.7	0.64
	Triton X-114 [e]	$\text{C}_8\text{Ph}[\text{EO}]_8$	9.0	460	> 9.0	8.0	3.3	0.35
	Triton X-100	$\text{C}_8\text{Ph}[\text{EO}]_{10}$	11.2	445	> 9.0	8.0	3.6	0.37
MSU-3	Pluronic 64 L [f]	$[\text{PEO}]_{13}[\text{PPO}]_{30}[\text{PEO}]_{13}$	2.1	430	6.8	4.0	2.4	0.21

[a] Alle Synthesen wurden bei einer Tensidkonzentration von 25 Gew.-% durchgeführt. [b] Mesoporenvolumen der Poren mit Durchmessern von 2.0 bis 8.0 nm gemäß BJH-Analyse. [c] Die Tergitol 15-S-x-Tenside wurden von Union Carbide zur Verfügung gestellt. [d] Die Igepal-RC-760-Tenside wurden von Rhone-Poulenc zur Verfügung gestellt. [e] Die Triton-X-Tenside wurden von Aldrich zur Verfügung gestellt. [f] Pluronic 64 L wurde von der BASF zur Verfügung gestellt.

nommen, mesostrukturierte Aluminiumoxide über elektrostatische Ordnungsprozesse herzustellen^[5-7]. Diese ergaben aber stets Produkte, deren Strukturen bei der Entfernung des Tensids zusammenbrachen. Wir zeigen nun, daß N^0I^0 -Ordnungsprozesse einen sehr effektiven Zugang zu mesoporösen Molekularsieben aus Aluminiumoxid bieten.

Drei Arten mesoporöser Aluminiumoxide, MSU-1, MSU-2 und MSU-3, wurden hergestellt, indem *Tri-sec-butoxyalumin* in Gegenwart der in Tabelle 1 genannten nichtionischen Polyethylenoxid-Tenside hydrolysiert wurde. Typische Dia-

gramme der Pulver-Röntgenbeugung (XRD) sind in Abbildung 1 für MSU-3-Aluminiumoxid in der unbehandelten und in der calcinierten Form gezeigt. MSU-3 wurde mit dem Polyethylenoxid (PEO)- und Polypropylenoxid-(PPO)-Copolymer tensid (PEO)₁₃-(PPO)₃₀(PEO)₁₃ hergestellt. Ähnliche Beugungsmuster mit nur einem Peak, der großen d -Werten entspricht, wurden an fehlgeordnetem MCM-41^[3, 5], HMS^[8] und an MSU-X^[9] aus Siliciumdioxid beobachtet. Die Reflexe der MSU-X-Aluminiumoxide aber sind breiter, was auf einen noch höheren Fehlordinationsgrad hindeutet. Die Intensitäten der XRD-Reflexe sind bei den calcinierten Formen der MSU-Aluminiumoxide wesentlich höher als bei den unbehandelten Materialien. Kürzlich durchgeführte Modeling-Studien zeigten, daß die Entfernung des eingeschlossenen

Abb. 1. Pulver-Röntgendiffraktogramme von MSU-3-Aluminiumoxiden, die mit Pluronic 64 L-Tensiden hergestellt wurden: A) unbehandelte Probe nach sechzehnständigem Trocknen an Luft bei Raumtemperatur; B) nach sechs Stunden Calcinieren bei 873 K an Luft. Die Intensität I ist in willkürlichen Einheiten wiedergegeben.

organischen Templates aus hexagonalen Mesostrukturen den Bragg-Streuquerschnitt erhöht^[13]. Ähnliche Unterschiede in den Streuintensitäten erwartet man für die calcinierten und die unbehandelten Formen ungeordneter Mesostrukturen.

Auf PEO basierende Tenside nehmen in wässrigen Lösungen „wurmartige“ micellare Strukturen an^[14-16]. Die Porenstrukturen der MSU-X-Aluminiumoxide, die mit diesen N^0 -Tensiden

hergestellt wurden, spiegeln dieses wurmartige Motiv wider. Dies zeigt die repräsentative Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)-Aufnahme (Abb. 2) eines MSU-1-Aluminium-

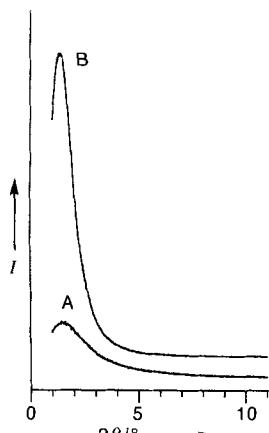


Abbildung 1 zeigt die Pulver-Röntgendiffraktogramme von MSU-3-Aluminiumoxiden, die mit Pluronic 64 L-Tensiden hergestellt wurden: A) unbehandelte Probe nach sechzehnständigem Trocknen an Luft bei Raumtemperatur; B) nach sechs Stunden Calcinieren bei 873 K an Luft. Die Intensität I ist in willkürlichen Einheiten wiedergegeben.



Abbildung 2. TEM-Aufnahme eines bei 773 K calcinierten Aluminiumoxid-Molekularsiebs vom Typ MSU-1. Das Bild zeigt das einheitliche „wurmartige“ Strukturmotiv der Poren, aber keine langreichweitige Ordnung der Packung der Kanäle. Das Material wurde mit Tergitol 15-S-9 als Tensid hergestellt. Die Länge des Balkens entspricht 60 nm.

oxides, das mit Tergitol 15-S-9 hergestellt wurde. Auch wenn die wurmartigen Kanäle einen mehr oder weniger einheitlichen Durchmesser haben, so zeigen sie doch keine erkennbare langreichweitige Ordnung. Trotz des Auftretens eines XRD-Reflexes ist also die Packung des Poresystems ungeordnet. Wahrscheinlich ruft der einheitliche Abstand zwischen den Kanalwänden das Auftreten eines XRD-Reflexes hervor. Das ungeordnete Kanalsystem der MSU-X-Aluminiumoxide steht in deutlichem Gegensatz zu den langreichweitig hexagonal geordneten Kanälen, wie sie in MCM-41^[2] und HMS-Mesostrukturen^[8] gefunden werden.

Abbildung 3 zeigt typische N_2 -Adsorptions/Desorptions-Isotherme eines bei 773 K calcinierten MSU-3-Aluminiumoxids. Alle MSU-X-Aluminiumoxide, die mit PEO-Tensiden als Templaten hergestellt wurden, zeigen ähnliche breite, aber wohldefinierte Stufen in den Adsorptions-Isothermen bei $p/p_0 \approx 0.45-0.8$ und eine Hysteresis bei der Desorption im selben

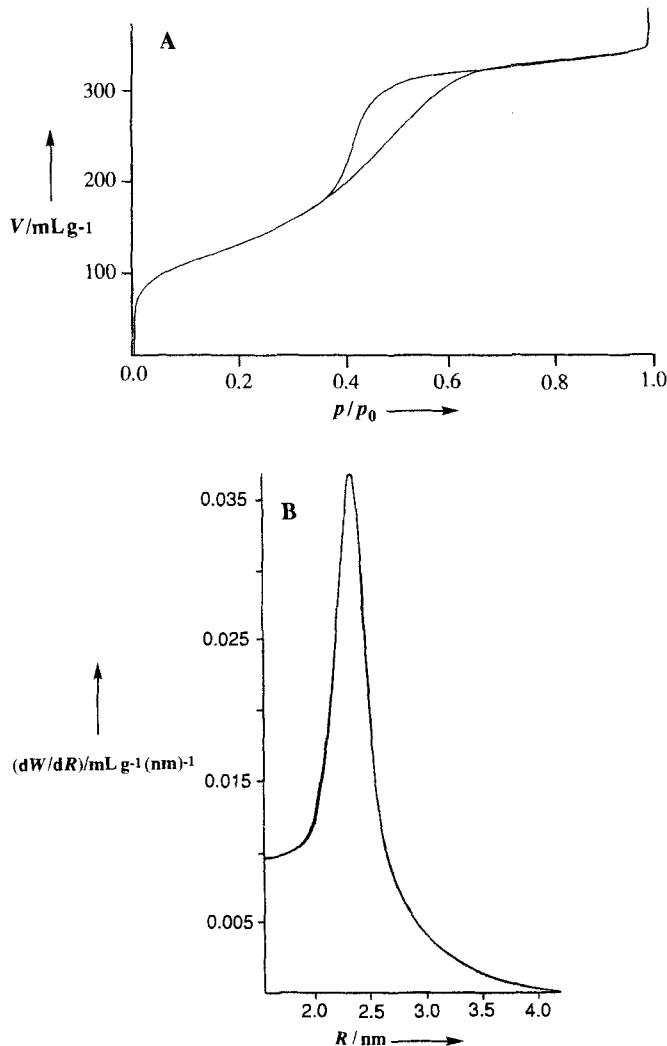


Abb. 3. A) Stickstoff-Adsorptions- und Desorptions-Isotherme von MSU-3-Aluminiumoxid, das mit dem Pluronic 64 L-Tensid hergestellt und vier Stunden bei 773 K an Luft calciniert wurde. Das angegebene sorbierte N_2 -Volumen entspricht den Werten bei Standardtemperatur und -druck; p/p_0 ist der Partialdruck des Stickstoffs, der im Gleichgewicht mit der bei 77 K gehaltenen Probe steht. B) Die aus der N_2 -Adsorptionsisotherme abgeleitete Barret-Joyner-Halender-Porenweitenverteilung; dW/dR ist die Ableitung des normalisierten N_2 -Volumens nach dem Durchmesser der Poren des Absorbens. Vor der Messung wurde die Probe sechzehn Stunden lang bei einer Temperatur von 423 K in einem Vakuum von 10^{-6} Torr gehalten.

Druckbereich. Diese Merkmale ergeben sich aus der Kondensation des Adsorbats innerhalb der vom Gerüst umgebenen Mesoporen^[17] und stammen nicht von Poren zwischen Partikeln^[18]. Daß keine Texturmesoporosität vorliegt, wird weiterhin durch die Abwesenheit einer Hystereseschleife oberhalb von $p/p_0 = 0.8$ angezeigt^[18]. Auf gewisse Einschnürungen der Porenstruktur weist die scharfe Krümmung im Desorptionsabschnitt der Hystereseschleife hin.

Die meisten bisherigen Untersuchungen mesoporöser Molekularsiebe^[1-9] benutzten das Horvath-Kavazoe (HK)-Modell^[19] zur Bestimmung der Porenweitenverteilungen aus N_2 -Adsorptionsisothermen. Dieses Modell, das für mikroporöse lamellare Kohlenstoffmaterialien entwickelt wurde, nimmt an, daß schlitzartige Mikroporen vorliegen. Seine Anwendbarkeit auf Materialien mit größeren, zylindrischen Mesoporen dürfte daher begrenzt sein. Wir haben hier deshalb zusätzlich zum HK-Modell sowohl die Verfahren von Cranston-Inkley (CI)^[20] als auch von Barret-Joyner-Halender (BJH)^[21]

zur Bestimmung der Gerüst-Porenweiten benutzt. Die Anwendung des CI- oder des BJH-Modells auf die Adsorptions- bzw. die Desorptionszweige ergab jeweils ähnliche Porenweiten. Das HK-Modell hingegen lieferte deutlich größere Poredurchmesser. So liegt zum Beispiel, wie Abbildung 3 B zeigt, der Schwerpunkt der mit dem BJH-Verfahren ermittelten Porenweitenverteilung von MSU-3 bei 2.4 nm, während das HK-Modell einen Wert von 4.8 nm liefert. Die Vermessung der Poren in der TEM-Aufnahme der Abbildung 2 ergab Durchmesser von etwa 2.6 nm. Dieser Wert ist in recht guter Übereinstimmung mit dem BJH-Wert von 3.3 nm.

Tabelle 1 faßt die den grundlegenden Abständen entsprechenden d_{100} -Werte, die spezifischen Oberflächen, die Porenvolumina und die HK- und BJH-Porenweiten von MSU-X-Aluminiumoxiden zusammen, die mit mehreren Typen von PEO-artigen Tensiden hergestellt wurden. Der Einfluß des Tensids auf die Anordnung der Mesosstruktur wird deutlich durch das Anwachsen des d -Wertes und des Poredurchmessers mit zunehmender Größe des Tensids. Da die MSU-X-Aluminiumoxide ähnliche Porenweiten, aber größere d -Werte haben als die MSU-X-Siliciumdioxide^[19], schließen wir, daß die Porenwände der Aluminiumoxide dicker sind als die der Siliciumoxide. Dies stimmt mit der Beobachtung überein, daß die nach Brunauer-Emmett-Teller^[18] bestimmten spezifischen Oberflächen von an Luft bei 773 K calcinierten Aluminiumoxiden zwischen 420 und 535 $m^2 g^{-1}$ liegen, während die MSU-X-Siliciumdioxide Werte ergeben, die doppelt so groß sind. Trotzdem aber sind die spezifischen Oberflächen und die Porenvolumina beträchtlich größer als jene der amorphen und kristallinen Aluminiumoxide^[22], die mit traditionellen Sol-Gel- oder Blitzcalcinierungs-Verfahren hergestellt werden^[23].

Die koordinative Umgebung des Aluminiums in MSU-X-Aluminiumoxiden wurde mit ^{27}Al -MAS-NMR-Spektroskopie untersucht (MAS: magic angle spinning). Spektren des unbehandelten und des calcinierten MSU-3-Aluminiumoxids (Abb. 4) weisen drei Resonanzsignale bei $\delta = 0, 35$ und 75 auf (nicht hinsichtlich der Quadrupolverschiebung korrigierte Werte).

Diese zeigen das Vorhandensein von sechs-, fünf- bzw. vierfach koordinierten Metallzentren an^[24, 25]. Im unbehandelten Material dominiert das Oxid mit sechsfach koordinierten Zentren, aber nach der Dehydratisierung und der Dehydroxylierung bei 773 K steigt der Anteil der vier- und fünfach koordinierten Zentren auf Kosten der sechsach koordinierten an. Die Anwesenheit von fünfach koordinierten Aluminiumatomen ist besonders bemerkenswert, da sie sich bei der Katalyse als Lewis-Säurezentren erweisen könnten.

Schließlich weisen wir darauf hin, daß poröse Aluminiumoxide^[26, 27] und Aluminat^[28] auch schon aus Alkoxid-Vorläufern in Gegenwart organischer porengeregulierender Modifizierungsagentien wie Methylcellulose oder quartären Ammoniumkationen mit kurzkettigen Substituenten hergestellt wurden. Obwohl diese organischen Agentien bei der Zeolithsynthese

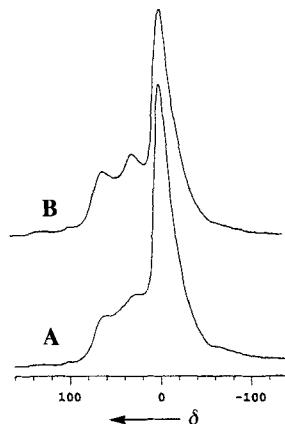


Abb. 4. ^{27}Al -MAS-NMR-Spektren des MSU-3-Aluminiumoxids, das mit Pluronic 64 L-Tensiden hergestellt wurde: A) unbehandelte Probe nach 16 Stunden Trocknen an Luft bei Raumtemperatur; B) nach vier Stunden Calcination an Luft bei 773 K. Die chemischen Verschiebungen sind auf extern gemessenes $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ bezogen.

strukturdirigierende Eigenschaften zeigten^[29], ergaben sie doch nur röntgenamorphe Aluminiumoxide. Somit wurden bei diesen älteren Synthesereaktionen mit Aluminiumoxid die modifizierenden Agentien nur eingeschlossen; es fanden aber keine geordneten Aufbauprozesse statt. Über Aluminiumoxid-Aerogele mit spezifischen Oberflächen um $500 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ wurde ebenfalls berichtet^[30], aber die Porenstrukturen dieser Materialien mit ihren niedrigen Dichten beruhten nur auf Textureffekten. Wegen ihrer thermischen Stabilität, ihrer hohen spezifischen Oberfläche und den unterschiedlichen koordinativen Umgebungen des Aluminiums bieten die Molekularsiebe vom MSU-X-Aluminoxid-Typ vielversprechende Möglichkeiten für neuartige Anwendungen, insbesondere als Katalysatoren und Katalysatorträger.

Experimentelles

Anhand der Synthese des mit einem PEO-PPO-Copolymer-Tensids hergestelltem MSU-3-Aluminoxids lässt sich das allgemeine Darstellungsverfahren für mesoporöse Aluminiumoxide beispielhaft beschreiben. Das in diesem Fall verwendete Templat war Pluronic 64L (BASF), ein Dreiblockpolymer mit der spezifischen Stöchiometrie (PEO)₁₃(PPO)₃₀(PEO)₁₃. Eine Lösung, die 42 mmol deionisiertes Wasser in 10 mL wasserfreiem sec-Butylalkohol enthielt, wurde sehr langsam ($\approx 1 \text{ mL min}^{-1}$) zu einer gerührten homogenen Lösung von 2.1 mmol Tensid und 21 mmol Tri-sec-butoxyaluminium in 25 mL wasserfreiem sec-Butylalkohol gegeben. Die Gesamtstöchiometrie der Reaktion war also 0.1:1.0:2.0 für das Tensid:Al:Wasser-Gemisch. Nach drei Stunden Rühren wurde ein Gel erhalten, das man mit sec-Butylalkohol verdünnte und dann weitere 16 Stunden reagieren ließ. Das Produkt wurde mit wasserfreiem Ethanol gewaschen und danach stufenweise getrocknet, zunächst 16 Stunden bei Raumtemperatur, dann sechs Stunden bei 373 K. Die Calcination erfolgte durch vierstündiges Erhitzen auf 773 K. XRD-Daten wurden mit einem Rigaku-Rotaflex-Diffraktometer, das mit einer Drehanode ausgestattet ist, mit $\text{Cu}_{\text{K}\alpha}$ -Strahlung ($\lambda = 0.15148 \text{ nm}$) aufgenommen. Die TEM-Aufnahme wurde mit einem JEOL-100CX-Mikroskop bei einer Beschleunigungsspannung von 120 kV und einer Objektivatervorstellung von 20 mm registriert. N_2 -Isotherme wurden mit einem Coulter-Omnisorp-360CX-Sorptometer erhalten, das unter kontinuierlichen Adsorptionsbedingungen arbeitete. ^{27}Al -MAS-NMR-Spektren wurden mit einem Varian VXR-400-NMR-Spektrometer gemessen, das mit einer Varian-MAS-Vorrichtung und einem SiN-Rotor ausgestattet war. Die Spektrometerfrequenz betrug 104.22 MHz, die Pulsbreite 2 ms und die Rotationsfrequenz der Probe 6550 Hz.

Eingegangen am 17. November 1995,
veränderte Fassung am 14. Februar 1996 [Z 8563]

Stichworte: Aluminiumverbindungen · Mesoporöse Materialien · Molekularsiebe · Tenside

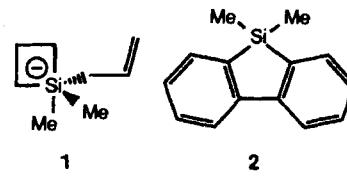
- [1] J. S. Beck, US-A 1991, 5057296.
- [2] C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli, J. S. Beck, *Nature* 1992, 359, 710.
- [3] C.-Y. Chen, H.-Y. Li, M. E. Davis, *Microporous Mater.* 1993, 2, 17.
- [4] C.-Y. Chen, H.-Y. Li, S. L. Burkett, M. E. Davis, *Microporous Mater.* 1993, 2, 27.
- [5] Q. Huo, D. I. Margolese, U. Ciesla, D. G. Demuth, P. Feng, T. E. Gier, P. Sieger, A. Firouzi, B. F. Chmelka, F. Schüth, G. Stucky, *Chem. Mater.* 1994, 6, 1176.
- [6] Q. Huo, D. I. Margolese, U. Ciesla, P. Feng, T. E. Gier, P. Sieger, R. Leon, P. M. Petroff, F. Schüth, G. Stucky, *Nature* 1994, 368, 317.
- [7] U. Ciesla, D. Demuth, R. Leon, P. Petroff, G. Stucky, K. Unger, F. Schüth, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1994, 1387.
- [8] P. T. Tanev, T. J. Pinnavaia, *Science* 1995, 267, 865.
- [9] S. A. Bagshaw, E. Prouzet, T. J. Pinnavaia, *Science* 1995, 269, 1242.
- [10] G. S. Attard, J. C. Glyde, C. G. Göltner, *Nature* 1995, 378, 366.
- [11] C. Misra, *Industrial Alumina Catalysts*, ACS Monograph Series 1986, 184, 133.
- [12] G. Tournier, M. Lecroix-Repellin, G. M. Pajonk, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 1987, 31, 333.
- [13] S. D. Mahanti, persönliche Mitteilung.
- [14] M. R. Porter, *Handbook of Surfactants*, 2. Aufl., Blackie, London, 1994.
- [15] B. Chu, *Langmuir* 1995, 11, 414.
- [16] Z. Lin, L. E. Scriven, H. T. Davis, *Langmuir* 1992, 8, 2200.
- [17] P. J. Branton, P. G. Hall, K. S. W. Sing, H. Reichert, F. Schüth, K. K. Unger, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 1994, 90, 2965.
- [18] S. J. Gregg, K. S. W. Sing, *Adsorption, Surface Area and Porosity*, 2. Aufl., Academic Press, London, 1982.
- [19] G. Horvath, J. Kawazoe, *J. Chem. Eng. Jpn.* 1983, 16, 470.

- [20] R. W. Cranston, F. A. Inkley, *Adv. Catal.* 1970, 9, 143.
- [21] E. P. Barrett, L. G. Joyner, P. P. Halender, *J. Am. Chem. Soc.* 1951, 73, 373.
- [22] R. Poisson, J.-P. Brunelle, P. Nortier in *Catalyst Supports and Supported Catalysts* (Hrsg.: A. B. Stiles), Butterworths, Boston, 1987, S. 11.
- [23] B. C. Gates in *Materials Chemistry: An Emerging Discipline*, American Chemical Society, Washington, D.C., 1995, S. 301.
- [24] J. W. Akitt, *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.* 1989, 21, 127.
- [25] M. C. Cruickshank, L. S. Dent Glasser, S. A. I. Barri, I. J. Proplett, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1986, 23.
- [26] H. Adkins, S. H. Watkins, *J. Am. Chem. Soc.* 1951, 73, 2184.
- [27] D. Basmadjian, G. Fulford, B. I. Parsons, D. S. Montgomery, *J. Catal.* 1962, 1, 547.
- [28] R. Sned, *Appl. Catal.* 1984, 12, 347.
- [29] *Introduction to Zeolite Science and Practice* (Hrsg.: H. van Bekkum, E. M. Flanigen, J. C. Jansen), Elsevier, Amsterdam, 1991.
- [30] C.-M. Chen, S.-Y. Chen, S.-Y. Peng, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 1995, 91, 427.

Lithium-2,2'-biphenyldiytrimethylsilicat: erstmalige Beobachtung von Pentaorganosilicaten

Adrianus H. J. F. de Keijzer, Franciscus J. J. de Kanter, Marius Schakel, Robert F. Schmitz und Gerhard W. Klumpp*

Durch die Studien zur nucleophilen Substitution an Silicium und zur nucleophilen Aktivierung von Organosiliciumverbindungen^[1] haben Organosilicate, in denen fünfwertiges Silicium außer an Kohlenstoff an ein oder mehrere elektro-negativere Atome gebunden ist, große Bedeutung erlangt. Jedoch wurde bisher nur für das in der Gasphase beobachtete Additionsprodukt von 1,1-Dimethylsilacyclobutan und Allyl-anion die Struktur eines Pentaorganosilicats **1** vorgeschlagen^[2]. Ansonsten werden Pentaorganosilicate als bislang nicht nachgewiesene Intermediate der intra- oder intermolekularen Übertragung von Triorganosilylgruppen von neutralen auf anionische Kohlenstoffatome diskutiert^[3]. So soll



nach Kumada et al.^[3a] die Transmetallierung von 9,9-Diorgano-9H,9-silafluorenien wie **2** mit Organolithiumverbindungen über Lithiumpentaorganosilicate verlaufen. Wir haben nun diese Spezies bei tiefen Temperaturen NMR-spektroskopisch beobachtet. Bei höheren Temperaturen zerfallen sie in Tetraorganosilan und Organolithiumverbindung. Dabei kann es zu einem Carbanionenaustausch zwischen den Edukten kommen.

Behandlung des Bromids **3**^[4] mit *tert*-Butyllithium bei -80°C in THF führte zu einer Spezies, deren bei ungewöhnlich hohem Feld liegendes ^{29}Si -NMR-Signal ($\delta = -116.9$) fünfwertiges Silicium anzeigt^[5]. Offensichtlich führt unverzügliche Umlagerung der Lithiumverbindung **4** zur Titelverbindung **5**^[6], deren Zusammensetzung sich aus dem Verhältnis 8:9 der Signale ihrer Biphenyl- und Methylprotonen ergab^[7]. Bei Temperaturerhöhung beobachtet man reversiblen Zerfall von **5** in Methylolithium und 9,9-Dimethyl-9H,9-silafluoren **2**, das in situ durch Vergleich seiner ^{29}Si - ($\delta = 0.6$), ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren mit denen von authentischem Material identifiziert wurde. Umgekehrt bildet sich **5**, wenn man THF-Lösungen von

[*] Prof. Dr. G. W. Klumpp, Drs. Ing. A. H. J. F. de Keijzer, Dr. F. J. J. de Kanter, Dr. M. Schakel, R. F. Schmitz
Scheikundig Laboratorium Vrije Universiteit
De Boelelaan 1083, NL-1081 HV Amsterdam (Niederlande)
Telefax: Int. + 20/4447488