

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 ihrer niedrigen Dichte 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-Aluminiumoxid-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-Aluminiumoxids 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 $(\text{PEO})_{13}(\text{PPO})_{30}(\text{PEO})_{13}$. 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 $\text{Cu}_K\alpha$ -Strahlung ($\lambda = 0.15148 \text{ nm}$) aufgenommen. Die TEM-Aufnahme wurde mit einem JEOL-100CX-Mikroskop bei einer Beschleunigungsspannung von 120 kV und einer Objektvaptur 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

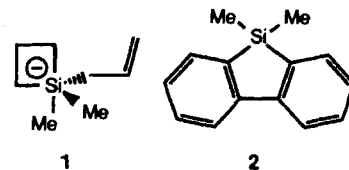
- [20] R. W. Cranston, F. A. Inkley, *Adv. Catal.* **1970**, 9, 143.
- [21] E. P. Barrett, L. G. Joyner, P. P. Halender, *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, 73, 373.
- [22] R. Poisson, J.-P. Brunelle, P. Nortier in *Catalyst Supports and Supported Catalysts* (Hrsg.: A. B. Stiles), Butterworths, Boston, **1987**, 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'-biphenyldiyltrimethylsilicat: erstmalige Beobachtung von Pentaorganosilicaten

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

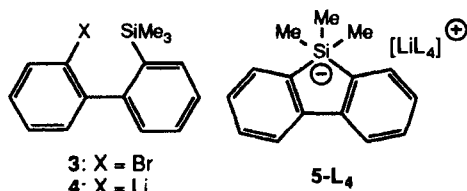
Durch die Studien zur nucleophilen Substitution an Silicium und zur nucleophilen Aktivierung von Organosiliciumverbindungen^[1] haben Organosilicate, in denen fünfwertiges Silicium außer an Kohlenstoff an ein oder mehrere elektro-negativere Atome gebunden ist, große Bedeutung erlangt. Jedoch wurde bisher nur für das in der Gasphase beobachtete Additionsprodukt von 1,1-Dimethylsilacyclobutan und Allylanion 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-silafluorenen 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 anzeigte^[5]. Offensichtlich führt unverzügliche Umlagerung der Lithiumverbindung **4** zur Titelverbindung **5**^[6], deren Zusammensetzung sich aus dem Verhältnis 8:9 der Signale ihrer Biphenylen- und Methylprotonen ergab^[7]. Bei Temperaturerhöhung beobachtet man reversiblen Zerfall von **5** in Methyllithium 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



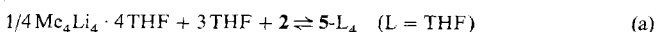
[*] Prof. Dr. G. W. Klumpp, Drs. Ing. A. H. J. F. de Keijzer, Dr. F. J. J. de Kanter, Dr. M. Schakel, R. F. Schmitz
Scheikundig Laboratorium Vrije Universiteit
De Boelelaan 1083, NL-1081 HV Amsterdam (Niederlande)
Telefax: Int. + 20/4447488

- [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. Lacroix-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.



Methylolithium plus **2** abkühlt. Bei ca. -100°C liegt in diesen Lösungen ausschließlich **5** vor. Kryoskopie zeigte, daß es unter diesen Bedingungen nicht dissoziiert ist: Nach Zugabe von **2** (0.53 mmol) zu einer THF-Lösung von Me_4Li_4 (0.14 mmol) entsprach die Zahl gelöster Teilchen (0.52 ± 0.01 mmol **5**) nahezu der zugefügten Menge **2**. In Anwesenheit von zehn Äquivalenten Hexamethylphosphorsäuretriamid (HMPA), das Lithiumionen sehr stark komplexiert, zeigte die Aufspaltung des ^7Li -NMR-Signals durch ^7Li - ^{31}P -Kopplung (-120°C : $\delta(^7\text{Li}) = -2.1^{[8]}$, Quintett, $\delta(^{31}\text{P}) = 24.1$, 1:1:1:1-Quartett, $^2J(^7\text{Li}, ^{31}\text{P}) = 7.5 \text{ Hz}^{[9]}$) eindeutig, daß das Lithiumion von **5** mit vier Molekülen HMPA koordiniert ist. Da von -120 bis 20°C nur ein einziges ^{29}Si -NMR-Signal ($\delta = -116.2$) zu beobachten war, muß **5-L₄** (L = HMPA) im gesamten Temperaturbereich stabiler sein als **2** plus Methylolithium. Ein einziges Methylsignal und ein einziger Satz von sechs Biphenylkohlensstoffsignalen im ^{13}C -NMR-Spektrum zeigten, daß sich Stereoisomere von **5-L₄** (L = HMPA) selbst bei -120°C auf der NMR-Zeitskala schnell ineinander umwandeln.

Wie Methylolithium verhält sich auch ein Äquivalent Butyllithium in THF mit **2**. Bei -80°C erschien bei $\delta = -113.6$ das ^{29}Si -NMR-Signal des Analogons von **5** mit einem Butyl- und zwei Methylsubstituenten am Silicium $^{[10]}$. Dagegen zeigten die Kombinationen von einem Äquivalent Methylolithium oder Butyllithium mit **2** in Ether weder bei -80°C noch bei höheren Temperaturen ein ^{29}Si -NMR-Signal von pentakoordiniertem Silicium. Die oberhalb von -14°C einsetzende Bildung von 9-Butyl-9-methyl-9H,9-silafluoren $^{[3a]}$ macht es allerdings sehr wahrscheinlich, daß, wie bereits von Kumada et al. für diese und ähnliche Reaktionen vorgeschlagen $^{[3a]}$, **5** und Analoga auch in Ether kinetisch zugänglich sind $^{[11]}$, ihre thermodynamische Stabilität gegenüber **2** plus Methylolithium oder Butyllithium aber in diesem Medium bis zur Nichtdetektierbarkeit abgenommen hat. Allem Anschein nach wird die Stabilität von At-Komplexen von Elementen der vierten Hauptgruppe wesentlich durch die Stärke der Komplexbildung ihrer Gegenkationen durch Lösungsmittel oder andere Lewis-Basen bestimmt. So sind Organofluorosilicate am stabilsten, wenn sie als [18]Krone-6-Kaliumsalze vorliegen $^{[12]}$. Die hier gefundene Reihenfolge der Fähigkeit zur Komplexbildung der Lithiumionen und damit zur Stabilisierung von **5** und Analoga, $\text{HMPA} > \text{THF} > \text{Ether}$, gilt auch für Lithium-pentaorganostannate $^{[13]}$. Daß **5** in THF in beträchtlichen Konzentrationen vorliegt, werten wir als Hinweis auf optimale Komplexbildung des Lithiumions, d.h. auf die Existenz von **5-L₄** (L = THF). Dies steht in Einklang mit bekannten Strukturen THF-komplexierter Lithiumsalze $^{[14]}$ sowie mit der Reaktionsentropie in THF. Aus den Integralverhältnissen der NMR-Signale der Methylprotonen von Methylolithium, **5** und **2** in THF bei elf Temperaturen (-54 bis -9°C) ergaben sich Konstanten K für das Gleichgewicht $1/4\text{Me}_4\text{Li}_4 + 2 \rightleftharpoons \textbf{5}$ und daraus $\Delta H = -55 \pm 2 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\Delta S = -225 \pm 6 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$. Der Wert von ΔS zeigt eine starke Verringerung der Teilchenzahl an, wie man sie für die Bildung eines Tetrasolvats erwartet $^{[15]}$, so daß Gleichung (a) die eigentliche Reaktionsgleichung sein dürfte.



Eine Interpretation des Wertes von ΔH im Sinne der Silicatbildung aus Tetraorganosilanen und Carbanionen $^{[16]}$ ist nicht möglich, da ΔH zusätzliche unbekannte Energiebeiträge enthält, die mit der Desaggregation von $\text{Me}_4\text{Li}_4 \cdot 4\text{THF}$ sowie der Ladungstrennung und der Komplexbildung des Lithiumions durch THF in **5-L₄** (L = THF) zusammenhängen.

Die chemischen Verschiebungen der bei den Umsetzungen von **2** mit Phenyllithium oder *tert*-Butyllithium in THF erscheinenden ^{29}Si -NMR-Signale zeigen, daß auch mit diesen Organolithiumverbindungen Pentaorganosilicate entstehen, vermutlich $\text{Li}[\text{SiC}_{12}\text{H}_9\text{Me}_2\text{Ph}] \cdot 4\text{THF}$, $\delta(^{29}\text{Si}, -80^\circ\text{C}) = -112.7$ bzw. $\text{Li}[\text{SiC}_{12}\text{H}_9\text{Me}_2\text{tBu}] \cdot 4\text{THF}$, $\delta(^{29}\text{Si}, -80^\circ\text{C}) = -102.5$. Ein ähnliches Hochfeldresonanzsignal ($\delta(^{29}\text{Si}, -80^\circ\text{C}) = -102.3$) im System Tetraphenylsilan/Phenyllithium/THF-HMPA beweist, daß auch Tetraphenylsilan Lithiumpentaorganosilicate (hier: $\text{Li}[\text{SiPh}_5] \cdot 4\text{HMPA}$) bildet.

Zusammenfassend: In THF stehen σ -Organolithiumverbindungen und 9,9-Dimethyl-9H,9-silafluoren **2** oder Tetraphenylsilan im Gleichgewicht mit Lithiumpentaorganosilicaten. Letztere lassen sich bei tiefen Temperaturen NMR-spektroskopisch nachweisen. Ihre Stabilität wird durch Koordination von HMPA an Lithium erhöht, und unseres Wissens werden sie hier erstmalig beschrieben. Momentan untersuchen wir, ob sich auch bei Reaktionen anderer Tetraorganosilane mit Organolithiumverbindungen Lithiumpentaorganosilicate beobachten lassen.

Eingegangen am 13. Dezember 1995,
veränderte Fassung am 8. Februar 1996 [Z 8641]

Stichworte: Lithiumverbindungen · NMR-Spektroskopie · Siliciumverbindungen · Substitutionen

- [1] Übersicht: C. Chuit, R. J. P. Corriu, C. Reye, J. C. Young, *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 1371.
- [2] S. A. Sullivan, C. H. DePuy, R. Damrauer, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 480.
- [3] a) M. Ishikawa, T. Tabohashi, H. Sugisawa, K. Nishimura, M. Kumada, *J. Organomet. Chem.* **1983**, *250*, 109; b) N. Tokitoh, T. Matsumoto, H. Suzuki, R. Okazaki, *Tetrahedron Lett.* **1991**, *32*, 2049; c) V. Gevorgyan, L. Borisova, E. Lukevics, *J. Organomet. Chem.* **1992**, *441*, 381.
- [4] Dargestellt durch Monolithierung von 2,2'-Dibrombiphenyl und anschließende Umsetzung mit Chlortrimethylsilan. Wir danken Drs. G. P. M. van Klink für eine Probe dieser Verbindung.
- [5] B. J. Helmer, R. West, R. J. P. Corriu, M. Poirier, G. Royo, A. De Saxce, *J. Organomet. Chem.* **1983**, *251*, 295.
- [6] ^{13}C -NMR (100.63 MHz, $[\text{D}_8]\text{THF}$, -80°C): $\delta = 166.92$ (C-2, Satelliten: $^1J(^{29}\text{Si}, ^{13}\text{C}) = 46.8 \text{ Hz}$), 145.80 (C-1), 136.05, 125.14, 124.90, 118.40 (C-3–C-6), 12.37 (CH_3 , Satelliten: $^1J(^{29}\text{Si}, ^{13}\text{C}) = 46.9 \text{ Hz}$).
- [7] ^1H -NMR (400.13 MHz, $[\text{D}_8]\text{THF}$, -80°C): $\delta = 7.58$ (dd, $^3J(\text{H,H}) = 7.5 \text{ Hz}$, $^4J(\text{H,H}) = 1.0 \text{ Hz}$, 2H, Ar), 7.56 (dd, $^3J(\text{H,H}) = 7.0 \text{ Hz}$, $^4J(\text{H,H}) = 1.4 \text{ Hz}$, 2H, Ar), 6.93 (ddd, $^3J(\text{H,H}) = 7.5 \text{ Hz}$, $^3J(\text{H,H}) = 7.1 \text{ Hz}$, $^4J(\text{H,H}) = 1.4 \text{ Hz}$, 2H, Ar), 6.88 (ddd, $^3J(\text{H,H}) = 7.0 \text{ Hz}$, $^3J(\text{H,H}) = 7.1 \text{ Hz}$, $^4J(\text{H,H}) = 1.0 \text{ Hz}$, 2H, Ar), 0.03 (s, 9H, Me).
- [8] Äußerer Standard: 0.3 M Lösung von LiCl in Methanol.
- [9] H. J. Reich, J. P. Borst, R. R. Dykstra, D. P. Green, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 8728.
- [10] Nach Erwärmen auf Raumtemperatur isolierte man 9-Butyl-9-methyl-9H,9-silafluoren [3a].
- [11] Nach Modellberechnungen ist einstufige Substitution an Silicium durchweg ungünstiger als Substitution über pentakoordinierte Intermediate (Y. Apeloig, *The Chemistry of Organic Silicon Compounds* (Hrsg.: S. Patai, Z. Rappoport), Wiley, New York, **1989**, S. 57).
- [12] R. Damrauer, S. E. Danahey, *Organometallics* **1986**, *5*, 1490.
- [13] H. J. Reich, N. H. Phillips, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 2102.
- [14] Siehe W. N. Setzer, P. von Ragué Schleyer, *Adv. Organomet. Chem.* **1985**, *24*, 353.
- [15] Bezeichnenderweise fand man für die Reaktion $\text{Bu}_4\text{Li}_4 \cdot 4\text{THF} + 4\text{THF} \rightleftharpoons 2\text{Bu}_2\text{Li}_2 \cdot 4\text{THF}$, in der das Tetra-THF-Solvat von Butyllithiumtetramer mit vier Molekülen THF zwei Moleküle eines neuen Tetra-THF-Solvats bildet, $\Delta S = -110 \pm 29 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ (J. Heinzer, J. F. M. Oth, D. Seebach, *Helv. Chim. Acta* **1985**, *68*, 1848), d.h. die Hälfte der Entropieerniedrigung, die man hier für die postulierte Bildung eines Moleküls Tetra-THF-Solvats aus formal 0.25 Molekülen des Tetra-THF-Solvats von Methylolithiumtetramer, drei Molekülen THF und einem Molekül **2** findet.
- [16] Nach Modellrechnungen ist die Bildung von Organosilicaten aus Silanen und Carbanionen stark exotherm: M. S. Gordon, L. P. Davis, L. W. Burggraf, R. Damrauer, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 7889.