

Abb. 2. PE-Profil von  $n\text{-}^{11}\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_{11}$ -Pulseexperimenten an einem Pt/H-Mordenit-Katalysator. Die Hydroisomerisierung unter Gleichgewichtsbedingungen wurde 5 min vor der Injektion durch Umschalten auf einen Wasserstoffstrom unterbrochen. Darauf schloß sich die Injektion in einen Heliumstrom ( $75 \text{ nmL min}^{-1}$ ) bei  $240^\circ\text{C}$  an. a) Der größte Teil des  $n$ -Hexans wurde an der Pt-Oberfläche zu Hexen dehydriert, und die Hexen-Isomere blieben in Abwesenheit von Wasserstoff an den sauren Stellen stark adsorbiert. b) Gleiche Bedingungen wie für Abb. 2a, aber die Injektion erfolgte bei  $230^\circ\text{C}$ .

Es zeigte sich, daß alle auf der Oberfläche gebliebenen markierten Produkte durch Erhöhung der Temperatur auf  $400^\circ\text{C}$  im Wasserstoffstrom heruntergeholt werden können. Die Analyse dieser Fraktion ergab hauptsächlich  $\text{C}_6$ -Kohlenwasserstoffe sowie kleine Mengen an  $\text{C}_7$ -,  $\text{C}_8$ -,  $\text{C}_1$ - und  $\text{C}_2$ -Verbindungen. Damit ist gezeigt, daß  $n$ -Hexan von Platin rasch dehydriert wird und die gebildeten Hexenmoleküle an den sauren Stellen des Zeolithen adsorbiert werden. Bei Abwesenheit von Wasserstoff können sie nicht rückhydriert werden und bleiben deshalb an den sauren Stellen adsorbiert, die dann für nachfolgende Reaktionen vergiftet sind.

Dimerisierung oder weitere Oligomerisierung bleiben weitgehend aus, denn es treten keine starken Fraktionen höherer oder niedrigerer Kohlenwasserstoffe auf. Das in Abbildung 2b wiedergegebene PE-Profil wurde erhalten, als die oben beschriebene Reaktion bei  $230^\circ\text{C}$  wiederholt wurde. Ein Vergleich mit Abbildung 2a zeigt, daß ein größerer Teil des Hexanpulses ohne Reaktion durch das Reaktorbett fließt, wobei die geringere Reaktionsgeschwindigkeit auf die niedrigere Reaktionstemperatur zurückzuführen ist.

Mit den hier vorgestellten Experimenten gelang der erste direkte Nachweis des für die Alkan-Hydroisomerisierung vorgeschlagenen bifunktionalen Reaktionsmechanismus<sup>[18, 19]</sup>. Der Platin-Promotor fungiert als Alkan-Dehydrierungs- und Alken-Hydrierungskatalysator. Die Zeolithprotonen protonieren die Alkene, die dann den theoretischen Vorhersagen entsprechend<sup>[20, 21]</sup> fest adsorbiert bleiben (Protonierungsenthalpie ca.  $(180 \pm 20) \text{ kJ mol}^{-1}$ ).

Man weiß, daß protonierte Alkene isomerisieren. Aus Experimenten unter Gleichgewichtsbedingungen haben wir für die Isomerisierung zu Isohexan eine Aktivierungsenthalpie von ungefähr  $(135 \pm 20) \text{ kJ mol}^{-1}$  abgeleitet<sup>[22]</sup>. Das protonierte isomerisierte Intermediat bleibt fest adsorbiert. Eine Weiterreaktion findet nur in Gegenwart von gasförmigem Wasserstoff statt. Die desorbierten Alkene werden dann am Platin unter Alkanbildung hydriert. Dies ist in Einklang mit der Beobachtung aus früheren Untersuchungen, daß der Wasserstoffpartialdruck in Abwesenheit von Platin mit einem positiven Exponenten in die Reaktionsgeschwindigkeit eingeht<sup>[23]</sup>.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß eine Technik entwickelt wurde, die eine Analyse von Reaktantenkonzentrationsprofilen als Funktion der Zeit für Reaktionen in heterogener Phase ermöglicht. Es sind nun radiochemische PEP-Messungen an ei-

ner Vielzahl von in der Praxis häufig eingesetzten Alkanen unter den verschiedensten Reaktionsbedingungen möglich. In dieser Arbeit haben wir gezeigt, daß die Technik zum Studium der elementaren Reaktionsschritte der Hydroisomerisierung von Hexan geeignet ist.

Eingegangen am 28. Juni 1996 [Z 9271]

**Stichworte:** Hydroisomerisierungen · Katalyse · Radiomarkierung · Reaktionsmechanismen · Zeolithe

- [1] I. E. Maxwell, W. H. J. Stork, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1991**, *58*, 571.
- [2] H. W. Kouwenhoven, *Molecular Sieves (ACS Adv. Chem. Ser.* **1973**, *121*), S. 529.
- [3] M. E. Phelps, J. C. Mazziotta, H. R. Schelbert, *Positron Imaging Computed Tomography and Autoradiography*, Raven Press, New York, **1986**.
- [4] S. Webb, *The Physics of Medical Imaging*, Medical Science Series, Adam Hilger, Bristol, **1988**.
- [5] J. Bridgwater, C. J. Broadbent, D. J. Parker, *Chem. Eng. Res. Des.* **1993**, *71*, 675.
- [6] C. J. Broadbent, J. Bridgwater, D. J. Parker, *Chem. Eng. J.* **1995**, *56*, 119.
- [7] G. Jonkers, K. A. Vonkeman, S. W. A. van der Wal, R. A. van Santen, *Nature* **1992**, *355*, 63.
- [8] K. A. Vonkeman, G. Jonkers, R. A. van Santen, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1991**, *71*, 239.
- [9] A. V. G. Mangnus, L. J. van IJzendoorn, J. J. M. de Goeij, R. H. Cunningham, R. A. van Santen, M. J. A. de Voigt, *Nucl. Instrument. Meth. Phys. Res. Sect. B* **1995**, *99*, 649.
- [10] R. H. Cunningham, R. A. van Santen, J. van Grondelle, A. V. G. Mangnus, L. J. van IJzendoorn, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 1231.
- [11] R. H. Cunningham, A. V. G. Mangnus, J. van Grondelle, R. A. van Santen, *Catal. Today* **1994**, *21*, 431.
- [12] T. Koerts, P. A. Leclercq, R. A. van Santen, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 7272.
- [13] R. A. van Santen, B. G. Anderson, R. H. Cunningham, J. van Grondelle, L. J. van IJzendoorn, A. V. G. Mangnus, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1996**, *101*, 791.
- [14] S. M. Davis, F. Zaera, G. A. Somorjai, *J. Catal.* **1982**, *77*, 439.
- [15] S. Thomson, G. Webb, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1976**, 526.
- [16] P. S. Cremer, G. A. Somorjai, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1995**, *94*, 3671.
- [17] W. M. H. Sachtler, R. A. van Santen, *Adv. Catal.* **1977**, *26*, 69.
- [18] P. B. Weisz, *Adv. Catal.* **1962**, *13*, 137.
- [19] M. L. Coonradt, W. E. Garwood, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* **1964**, *3*, 38.
- [20] I. N. Senchenya, V. B. Kazansky, *Catal. Lett.* **1991**, *81*, 317.
- [21] P. Viruela-Martin, C. M. Zicovich-Wilson, A. Corma, *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 13713.
- [22] A. van de Runstraat, P. J. Stobbelar, J. van Grondelle, B. G. Anderson, L. J. van IJzendoorn, R. A. van Santen, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1996**, im Druck.
- [23] A. Corma, J. Meusinger, *J. Catal.* **1995**, *152*, 189.

## Die Titan(IV)-katalysierte Epoxidierung von Alkenen durch *tert*-Alkylhydroperoxyde\*\*

Richard D. Oldroyd, John Meurig Thomas\*, Thomas Maschmeyer, Philip A. MacFaul, Darren W. Snelgrove, Keith U. Ingold\* und Danial D. M. Wayner

Seit berichtet wurde, daß Titansilicalite, wie das von Enichem<sup>[1]</sup> synthetisierte TS-1, katalytisch und selektiv organische Verbindungen in Gegenwart von  $\text{H}_2\text{O}_2$  oxidiert können (z. B. Phenol zu Hydrochinon<sup>[2]</sup> und Propen zu Propenoxid<sup>[3]</sup>), ist

[\*] Prof. Sir John Meurig Thomas, Dr. R. D. Oldroyd, Dr. T. Maschmeyer  
Davy-Faraday Research Laboratory  
The Royal Institution of Great Britain  
21 Albemarle Street, London W1X 4BS (Großbritannien)  
Dr. K. U. Ingold, Dr. P. A. MacFaul, D. W. Snelgrove, Dr. D. D. M. Wayner  
Steacie Institute for Molecular Sciences  
National Research Council of Canada  
100 Sussex Drive, Ottawa, ON K1A 0R6 (Kanada)

[\*\*] Diese Arbeit wurde durch einen ROPA Award und ein Stipendium vom EPSRC (Großbritannien) sowie durch den kanadischen NRC (finanzielle Unterstützung eines Forschungsaufenthalts) gefördert.

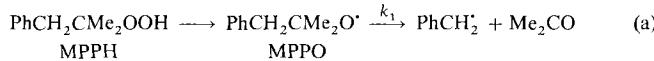
das Interesse an anderen  $Ti^{IV}$ - und siliciumdioxidhaltigen mikroporösen Katalysatoren groß, die selektive Oxidationen bei niedrigen Temperaturen katalysieren<sup>[4]</sup>. Corma et al. haben die Vorteile aufgezeigt, wenn großporige mikroporöse Materialien (wie  $Ti^{IV}$ -haltiger  $\beta$ -Zeolith) zusammen mit kommerziell erhältlichem *tert*-Butylhydroperoxid TBHP als „Opfer“-Oxidationsmittel für Katalysen eingesetzt werden<sup>[5]</sup>.

Das Interesse an der  $\text{Ti}^{\text{IV}}$ -katalysierten Epoxidierung von Alkenen stieg kürzlich, als erkannt wurde, daß  $\text{Ti}^{\text{IV}}$ -haltige mesoporöse MCM41-Kieselgele mit ihren größeren Porenöffnungen (typischerweise 30 Å) relativ sperrige Reaktanten oxidieren können<sup>[6, 7]</sup>. Zwei Arten von  $\text{Ti}^{\text{IV}}$ -modifizierten MCM41-Epoxidierungskatalysatoren sind beschrieben: Der eine ( $\text{Ti} \rightarrow \text{MCM41}$ ) enthält die Titan-Ionen (durch Röntgenabsorptionsspektroskopie konnten sie identifiziert und ihre Abstände von den Si-Sauerstoffatomen ermittelt werden)<sup>[6]</sup> in die Wände des mesoporösen Siliciumdioxids eingebettet, der zweite ( $\text{Ti} \uparrow \text{MCM41}$ ) weist die tetrakoordinierten  $\text{Ti}^{\text{IV}}$ -Ionen auf der inneren Oberfläche der mesoporösen Wirtverbindung auf und entsteht mit einem Titanocendichlorid-Vorläufer nach dem kürzlich von Maschmeyer et al. beschriebenen Verfahren<sup>[8, 9]</sup>. Das hier vorgestellte  $\text{Ti} \rightarrow \text{MCM41}$  (Si:Ti-Verhältnis 1:0.058) wurde mit  $\text{Ti}(\text{O}i\text{Pr})_4$ , das in das MCM41-Gel eingelagert wurde, nach der Methode von Rey et al.<sup>[10]</sup> synthetisiert, und das hier verwendete  $\text{Ti} \uparrow \text{MCM41}$  wies ein Si:Ti-Verhältnis von 1:0.041 auf.

Sheldon und Mitarbeiter haben festgestellt, daß Epoxidierungen von Alkenen mit Alkylhydroperoxiden in Gegenwart von  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ -Mischoxidkatalysatoren nach einem heterolytischen Mechanismus ablaufen<sup>[11]</sup>. Wir belegen hier, daß dies auch bei unseren beiden Katalysatoren der Fall ist, und beantworten zusätzlich folgende Fragen:

1. Ist 2-Methyl-1-phenyl-2-propylhydroperoxid (MPPH) in Gegenwart dieser beiden Katalysatoren ein effektives Epoxidierungssagens?
2. Kann MPPH als zuverlässige Sonde für eine Reaktion über freie Radikale in anderen Metall-katalysierten Kohlenwasserstoff-Oxidationen mit *tert*-Alkylhydroperoxiden als Oxdationsmittel dienen?
3. Um wieviel effizienter<sup>[8]</sup> wird die Epoxidierung von Ti<sup>IV</sup>-Ionen oberhalb der Siliciumdioxidoberfläche (Abb. 1a) katalysiert als von solchen, die in das Gerüst eingebettet sind (Abb. 1b)?

Die homolytische Spaltung der O-O-Bindung von MPPH führt zu einem Alkoxyradikal (MPPO), das einer extrem schnellen  $\beta$ -Spaltung ( $k_1 \approx 2 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$ ) unterliegt [Gl. (a)][<sup>12</sup>]. Die sehr



kurze Lebensdauer des MPPO-Radikals schließt eine Reaktion mit jedem Substrat aus, das in Konzentrationen  $\leq 1 \text{ M}$  vorliegt, selbst wenn die Reaktion mit ihm diffusionskontrolliert ist.

Ein Teil von uns hat kürzlich MPPH als Sonde zur Bestimmung des Mechanismus einiger Eisen(III)-katalysierter Cycloalkan-Oxidationen genutzt<sup>[12-14]</sup>. Zuvor war *tert*-Butylhydroperoxid (TBHP) als Oxidationsmittel verwendet worden, wobei oxidierte Cycloalkane gebildet wurden<sup>[15, 16]</sup>. Mit MPPH statt TBHP wurden keine derartigen Oxidationsprodukte erhalten; Hauptprodukte waren vielmehr Benzylalkohol, Benzaldehyd und Bibenzyl, die alle von den Benzylradikalen abgeleitet werden können, die bei der  $\beta$ -Spaltung von MPPO entstehen. Das unterschiedliche Verhalten von TBHP und MPPH ist leicht mit der erheblich langsameren  $\beta$ -Spaltung des *tert*-Butoxyradikals<sup>[14]</sup> zu erklären, das eine genügend lange Lebensdauer hat, um ein Wasserstoffatom vom Cycloalkan zu abstrahieren. Trotz

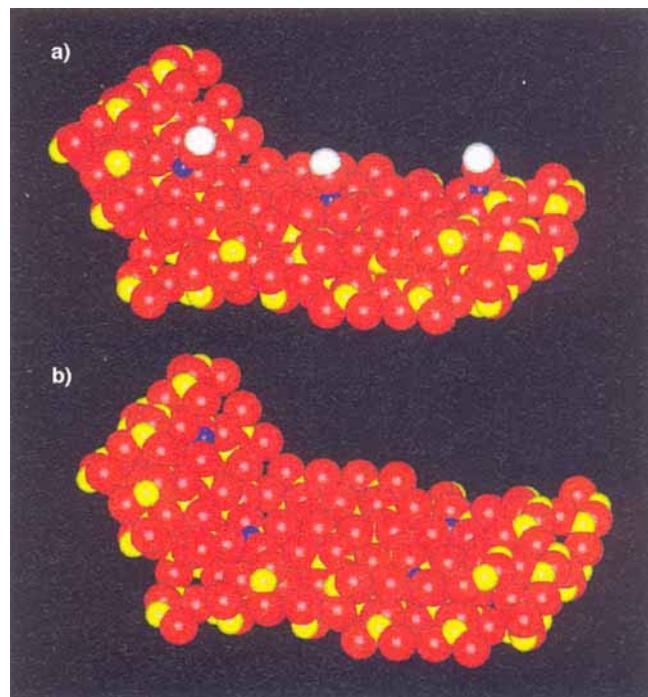


Abb. 1. Umgebung der Titan-Ionen in den beiden hier eingesetzten modifizierten MCM41-Katalysatoren. Blau = Ti, gelb = Si, rot = O, weiß = H. a)  $\text{Ti}^{\text{I}}\text{MCM41}$  mit Titan-Ionen oberhalb der Oberfläche und b)  $\text{Ti}^{\text{II}}\text{MCM41}$  mit Titan-Ionen, die in das Gerüst eingebettet sind. (Silanolgruppen an der Oberfläche sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet.)

dieser einfachen Erklärung wurden sowohl explizite<sup>[17]</sup> als auch implizite<sup>[18]</sup> Argumente gegen MPPH als passenden Ersatz für TBHP in Eisen(III)-katalysierten Oxidationen von Cycloalkanen bzw. Epoxidierungen von Cycloalkenen genannt. Statt dessen wurden Mechanismen ohne Radikalbeteiligung mit TBHP-Koordination an die Fe<sup>III</sup>-Zentren und anschließender heterolytischer Spaltung der O-O-Bindung bevorzugt, bei denen ein hochvalentes Oxoeisen-Intermediat (formal  $\text{Fe}^{\text{V}}=\text{O}$ ) gebildet würde, das sein Sauerstoffatom in C-H-Bindungen und C-C-Doppelbindungen inserierte. Wir dehnten daher unsere Studien zur Cyclohexen-Epoxidierung auf unsere heterogenen Ti<sup>IV</sup>-Katalysatoren sowohl mit TBHP als auch mit MPPH als Oxidationsmittel aus, um so zu prüfen, ob MPPH ein passender Ersatz für TBHP in einer wahrscheinlich<sup>[11]</sup> nicht über Radikale verlaufenden Oxidation ist.

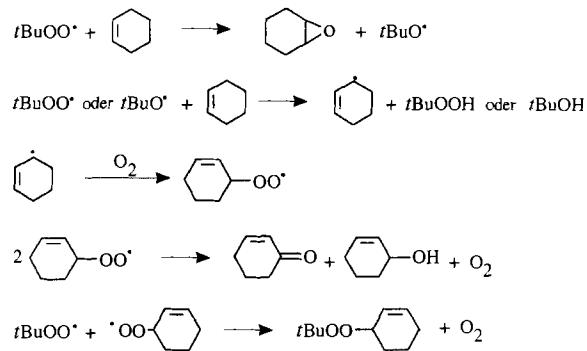
Gemäß den ersten sechs Eintragungen in Tabelle 1 ist das Epoxid sowohl mit TBHP als auch mit MPPH bei Raumtemperatur das Hauptprodukt, und ohne Hydroperoxid wurden keine Produkte gebildet. Dies belegt eindeutig, daß Cyclohexen durch *tert*-Alkylhydroperoxide in Gegenwart von  $Ti\uparrow MCM41$  und  $Ti\rightarrow MCM41$  nach einem Mechanismus ohne Radikalbeteiligung in Cyclohexenoxid umgewandelt wird. Außerdem wird deutlich, daß MPPH ein weitaus effektiveres Oxidationsmittel ist als TBHP<sup>[19]</sup>. Unseres Wissens ist dies das erste Mal, daß MPPH zur Oxidation eines Kohlenwasserstoffs verwendet wurde. Eine dritte Schlußfolgerung ist, daß  $Ti\uparrow MCM41$  als Epoxidierungskatalysator rund zehnmal so aktiv (pro  $Ti^{IV}$ -Ion) ist wie  $Ti\rightarrow MCM41$ <sup>[20]</sup>.

Wären Radikale an diesen  $\text{Ti}^{IV}$ -katalysierten Oxidationen beteiligt, sollte nur wenig Cyclohexenoxid – gemessen an gebildetem Cyclohexenol, Cyclohexenon und *tert*-Alkylcyclohexenylperoxid (siehe Schema 1) – gebildet werden, und mit MPPH sollten zudem Produkte, die sich vom Benzylradikal ableiten, erhalten werden. Diese Produkte entstanden in der Tat, wenn die

Tabelle 1. Cyclohexen-Epoxidierung bei 25 °C in Acetonitril. Sind zwei Zahlen angegeben, wurden zwei Experimente durchgeführt.

Nr.	Katalysator	Oxida-tions-mittel	Cyclo-hexen-oxid [%] [a]	andere Produkte [%] [b]	Selektivität bezüglich des Epoxids [%] [c]	Umsatz pro Zeit [h <sup>-1</sup> ] [d]
1	Ti↑MCM41	TBHP	13.5, 12.4	0.7, 0.2	95.2, 98.7	16.4, 15.3
2	Ti↑MCM41	MPPH	36.3, 23.5	0.3, 0.4	99.2, 99.0	37.3, 28.9
3	Ti↑MCM41	Luft	0.0	0.0	0.0	0.0
4	Ti→MCM41	TBHP	1.8, 1.5	0.1, 0.1	94.4, 94.7	1.5, 1.3
5	Ti→MCM41	MPPH	3.3, 3.2	0.5, 1.8	88.3, 73.6	2.5, 2.7
6	Ti→MCM41	Luft	0.0	0.0	0.0	0.0
7	MCM41	TBHP	0.0	0.7 [e]	0.0	—
8	MCM41	MPPH	0.0	0.0	0.0	—
9	MCM41	Luft	0.0	0.0	0.0	—
10	UV-Licht	TBHP	0.3	9.6 [f]	2.5	—
11	UV-Licht	MPPH	0.1	28.6 [g]	0.3	—
12	UV-Licht	Luft	0.0	0.0	0.0	—
13	Ti↑MCM41	TBHP [h]	0.1	0.1	ca. 50	<0.1
14	Ti↑MCM41	MPPH [h]	0.0	0.0	0.0	0.0

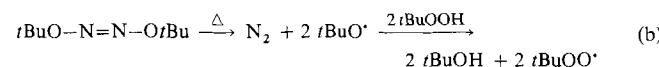
[a] Die Prozentangaben beziehen sich auf die Menge an Cyclohexen, das in Cyclohexenoxid umgewandelt wurde. [b] Andere Produkte, die sich von Cyclohexen und – im Falle der Reaktionen mit MPPH – von Benzylradikalen ableiten. [c] Basierend auf Produkten, die sich von Cyclohexen ableiten. [d] Zahl der Mole Epoxid, die pro Mol Ti<sup>IV</sup> und Stunde gebildet wurden. [e] Nur Cyclohexenol wurde nachgewiesen. [f] Cyclohexenol (6.7%), Cyclohexenon (1.0%) und *tert*-Butylcyclohexenylperoxid (1.9%). [g] Cyclohexenol (11.3%), Benzylalkohol (7.5%) und Bibenzyl (9.8%). [h] Der Katalysator wurde mit dem angegebenen Hydroperoxid vorbehandelt.



Schema 1. Mögliche Reaktionen zwischen Cyclohexen und TBHP unter Bedingungen, die das Auftreten freier Radikale begünstigen.

Reaktionen durch UV-Bestrahlung der Reaktanten ohne Katalysator initiiert wurden (siehe Eintragungen 10–12 in Tabelle 1).

Die Oxidation von *cis*-Stilben mit *tert*-Butylperoxyradikalen, die durch thermische Zersetzung von Di-*tert*-butylhypodinitrit in Gegenwart von TBHP gebildet werden [Gl. (b)], führt zu



Benzaldehyd und *trans*-Stilbenoxid in etwa gleichen Anteilen und daneben in kleinem Umfang zu *trans*-Stilben. Dagegen wurde durch Reaktion von *cis*-Stilben mit TBHP oder MPPH in Gegenwart unserer Ti<sup>IV</sup>-Katalysatoren *cis*-Stilbenoxid als einziges Oxidationsprodukt erhalten (Tabelle 2). (Kleine Mengen an *trans*-Stilben wurden ebenfalls nachgewiesen; dieses entstand möglicherweise durch photo- oder säurekatalysierte Isomerisierung an der schwach sauren Oberfläche des Trägers.) Die Tatsache, daß *cis*-Stilbenoxid das einzige Oxidationsprodukt war, ist ein weiterer Beweis für einen Epoxidierungsmechanismus ohne Radikalbeteiligung<sup>[21]</sup>.

Tabelle 2. *cis*-Stilben-Epoxidierung bei 25 °C in Acetonitril. Sind zwei Zahlen angegeben, wurden zwei Experimente durchgeführt.

Nr.	Katalysator	Oxida-tionsmittel	cis-Stilben-oxid [%] [a]	trans-Stilben [%] [a]	Selektivität bezüglich des Epoxids [%] [b]	Umsatz pro Zeit [h <sup>-1</sup> ] [c]
1	Ti↑MCM41	TBHP	5.4, 4.1	1.6, 1.2	77.3, 77.6	3.7, 2.4
2	Ti↑MCM41	MPPH	16.0, 17.9	0.7, 1.0	95.7, 94.9	9.7, 11.7
3	Ti↑MCM41	Luft	0.0	0.0	0.0	0.0
4	Ti→MCM41	TBHP	0.3, 0.4	1.8, 2.1	14.2, 17.1	0.1, 0.1
5	Ti→MCM41	MPPH	3.5, 1.9	0.9, 0.4	80.6, 84.5	1.0, 0.5
6	Ti→MCM41	Luft	<0.02	0.0	—	—
7	MCM41	TBHP	0.0	3.2	0.0	—
8	MCM41	MPPH	0.0	0.0	0.0	—

[a] Die Prozentangaben beziehen sich auf die Menge an *cis*-Stilben, die zu den aufgeführten Produkten reagierte. [b] Basierend auf Produkten, die sich von Stilben ableiten. [c] Zahl der Mole Epoxid, die pro Mol Ti<sup>IV</sup> und Stunde gebildet wurden.

Eine Vorbehandlung von Ti↑MCM41 entweder mit reinem TBHP oder mit einer Lösung von MPPH in Acetonitril bewirkte, daß die Farbe des zuvor weißen Katalysators nach Gelb umschlug. Diese Farbe blieb selbst nach dem Filtrieren und dem sorgfältigen Waschen mit Acetonitril bestehen. Mischt man den gelben, gewaschenen Katalysator mit Cyclohexen, wurde wenig oder kein Cyclohexenoxid gebildet (Eintragungen 13 und 14 in Tabelle 1). Wenn alle Titanzentren durch Peroxid koordiniert worden wären und jedes Peroxidmolekül mit einem Molekül Cyclohexen reagiert hätte, hätte die Umwandlung zum Epoxid zu etwa 2% stattfinden sollen. Ähnliche Ergebnisse wurden bereits für einen homogenen Porphyrintitan-Katalysator erhalten, der mit TBHP in ähnlicher Weise vorbehandelt worden war<sup>[22]</sup>. Aus diesen Befunden kann offensichtlich gefolgert werden, daß der gelbe Peroxotitan-Komplex (der vermutlich  $\eta^2$ -koordiniertes Peroxid enthält, wie aus der kürzlich ermittelten Struktur eines Modellkomplexes im Kristall geschlossen werden kann<sup>[23]</sup>) nicht das Agens ist, das das Sauerstoffatom überträgt. Vielmehr ist eine Koordination von Cyclohexen an das Titanzentrum anzunehmen (d. h. Cyclohexen reagiert nicht bloß von außerhalb der Koordinationssphäre mit koordiniertem Peroxid). Weitere Untersuchungen werden gegenwärtig durchgeführt, um einen besseren Einblick in die Art des aktiven Intermediats zu erhalten.

Da über Alkan-Oxidationen, die durch Titansilicalite katalysiert werden, bereits berichtet wurde<sup>[4b, 24]</sup>, nahmen wir an, daß Cyclooctan auch durch *tert*-Alkylhydroperoxide in Gegenwart von Ti↑MCM41 oxidiert würde. Mit TBHP fand allerdings bei Raumtemperatur keine Reaktion statt. Eine merkliche Oxidation wurde nur erreicht, wenn die Temperatur auf 70 °C erhöht wurde, wobei Produkte nachgewiesen wurden, die sich von Radikalen ableiten, wie Cyclooctanol, Cyclooctanon, *tert*-Butylcyclooctylperoxid und Cyclooctenoxid (letzteres wurde vermutlich durch katalytische Oxidation von Cycloocten gebildet, das während der Reaktion durch Radikal-Radikal-Disproportiонierung aus dem Cyclooctylradikal entstand). Die Umsetzung mit MPPH führte bei der gleichen Temperatur hauptsächlich zu Benzylalkohol.

Unsere Befunde lassen sich folgendermaßen zusammenfassen: Ti↑MCM41-Katalysatoren mit den Titanzentren oberhalb der Oberfläche sind pro Titanzentrum wesentlich aktiver als Ti→MCM41-Materialien, bei denen die Titanzentren in das Gerüst eingebettet sind. MPPH ist in Gegenwart dieser Ti<sup>IV</sup>-modifizierten MCM41-Katalysatoren ein besseres Alken-Epoxidierungsagens als TBHP. Die Epoxidierung läuft eindeutig nicht unter der Beteiligung von Radikalen ab, und es gibt Hin-

weise, daß für eine erfolgreiche Umsetzung sowohl das Alken als auch das Peroxid an Titanzentren koordiniert sein müssen. MPPH ist als Oxidationsmittel für Cycloalkane inaktiv, was beweist, daß hier ein Radikalmechanismus vorliegt. Es ist nun vielfach belegt, daß es, wenn MPPH und TBHP in Gegenwart von Metallkatalysatoren zu unterschiedlichen Kohlenwasserstoff-Oxidationsprodukten führen, zwingende Gründe gibt anzunehmen, daß beide Hydroperoxide an einer Chemie freier Radikale und nicht an einer Radikal-freien Chemie beteiligt sind.

### Experimentelles

Die Katalysatoren wurden nach literaturbekannten Methoden hergestellt [8, 10]. MPPH wurde leicht modifiziert nach Lit. [25] synthetisiert. TBHP und Acetonitril wurden frisch destilliert verwendet. Cyclohexen und *cis*-Stilben wurden gereinigt, um 2,6-Di-*tert*-butyl-4-methylphenol (BHT) bzw. *trans*-Stilben zu entfernen. Alle Experimente, bei denen Hydroperoxide verwendet wurden, wurden unter Argon in entgasten Lösungsmitteln durchgeführt (die übrigen dagegen an Luft). Am Ende aller katalysierten Reaktionen wurden 1.5 g PPh<sub>3</sub> zugesetzt, um nicht umgesetztes Hydroperoxid zu zerstören. Die Produkte wurden durch Gaschromatographie (GC) und gekoppelte Gaschromatographie-Massenspektrometrie (GC-MS) mit Dibrombenzol oder Hexadecan als internen Standards analysiert.

Cyclohexen-Oxidation: 75 mg Katalysator wurden zu einer Lösung aus 0.5 mL (4.9 mmol) Cyclohexen und 5 mmol Hydroperoxid in 8 mL Acetonitril gegeben. Die Reaktion wurde nach einer Stunde abgebrochen.

*cis*-Stilben-Oxidation: 40 mg Ti<sup>4+</sup>MCM41 oder 65 mg Ti<sup>4+</sup>MCM41 wurden zu einer Lösung aus 0.5 mL (2.7 mmol) *cis*-Stilben und 3.1 mmol Hydroperoxid in 5.2 mL Acetonitril gegeben. Diese Umsetzungen wurden 2 h unter Lichtausschluß durchgeführt.

Cyclooctan-Oxidation: Die Experimente wurden bei 70 °C mit 0.67 mL Cyclooctan (5.0 mmol), 5.0 mmol Peroxid und 15 mL Acetonitril in Gegenwart von 75 mg Ti<sup>4+</sup>MCM41-Katalysator durchgeführt (Reaktionsdauer: 5 h).

Reaktionen unter UV-Licht: Die Lösungen wurden wie oben beschrieben in Quarzgefäß hergestellt, allerdings wurde kein Katalysator zugesetzt. Danach wurden sie die angegebene Zeit UV-Licht ausgesetzt.

Vorbehandlung von Ti<sup>4+</sup>MCM41 mit Hydroperoxid: 150 mg Ti<sup>4+</sup>MCM41 wurden 3 h entweder in reinem TBHP oder in einer Lösung von MPPH in Acetonitril gerührt. Die dabei gebildete gelbe Substanz wurde abfiltriert, mit 200 mL Acetonitril gewaschen und ca. 12 h in 0.5 mL Cyclohexen und 8 mL Acetonitril gerührt, bevor sie analysiert wurde.

Di-*tert*-butylhypodinitrit und *cis*-Stilben: Eine Mischung aus 5.2 mg Hypodinitrit, 0.11 mL TBHP, 0.3 mL Eisessig, 3 mL Pyridin und 0.096 mL *cis*-Stilben wurde in einem geschlossenen Reaktionsgefäß 72 h bei 37 °C unter Lichtausschluß gehalten.

Eingegangen am 16. Juli 1996 [Z9337]

**Stichworte:** Epoxidierungen · Alkylhydroperoxide · Heterogene Katalyse · Titansilicalite

- [1] M. Tanamasso, B. Notari (Enichem), US-A 4410501, 1983 [*Chem. Abstr.* 1981, 95, 206 272].
- [2] M. Keshavaraja, V. Ramaswamy, H. S. Soni, A. V. Ramaswamy, P. Ratnasmay, *J. Catal.* 1995, 157, 501–511.
- [3] M. G. Clerici, G. Belussi, U. Romano, *J. Catal.* 1991, 129, 159–167.
- [4] a) B. Notari, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 1988, 37, 413–425; b) T. Tatsumi, M. Nakamura, S. Negishi, H. Tominaga, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1990, 476–477; c) D. R. C. Huybrechts, L. Debruycker, P. A. Jacobs, *Nature* 1990, 345, 240–242; d) J. M. Thomas, *Philos. Trans. R. Soc. London A* 1990, 333, 173; e) M. S. Rigo, R. Deruiter, J. P. M. Niederer, H. van Bekkum, *Stud. Surf. Sci. Catal. A–C* 1994, 84, 2245–2251; f) B. Notari, *Adv. Catal.* 1996, 41, 253–334.
- [5] a) T. Blasco, A. Corma, M. T. Navarro, J. Perez-Pariente, *J. Catal.* 1995, 156, 65–74; b) M. A. Cambor, M. Constantini, A. Corma, L. Gilbert, P. Esteve, A. Martínez, S. Valencia, *Chem. Commun.* 1996, 1339–1340; c) T. Blasco, M. A. Cambiore, A. Corma, J. Perez-Pariente, *J. Am. Chem. Soc.* 1993, 115, 11 806–11 813; d) R. Hutter, D. C. M. Dutoit, T. Mallat, M. Schneider, A. Baiker, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1995, 163–164.
- [6] G. Sankar, F. Rey, J. M. Thomas, G. N. Greaves, A. Corma, B. R. Dobson, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1994, 2279–2280.
- [7] a) J. M. Thomas, *Nature* 1994, 368, 289–290; b) J. M. Thomas, G. N. Greaves, *Science* 1994, 265, 1675–1676; c) P. T. Tanev, M. Chibwe, T. J. Pinnavaia, *Nature* 1994, 368, 321–323.
- [8] T. Maschmeyer, F. Rey, G. Sankar, J. M. Thomas, *Nature* 1995, 378, 159–162.
- [9] T. Maschmeyer, J. M. Thomas, A. F. Masters, *NATO ASI Conference*, Lucca, Italien, 1995.
- [10] F. Rey, G. Sankar, T. Maschmeyer, J. M. Thomas, R. G. Bell, G. N. Greaves, *Top. Catal.* 1996, 3, 121–134.

- [11] a) R. A. Sheldon, J. A. van Doorn, *J. Catal.* 1973, 31, 427–437; b) R. A. Sheldon, J. A. van Doorn, C. W. A. Schram, A. J. de Jong, *ibid.* 1973, 31, 438–443; c) R. A. Sheldon, *J. Mol. Catal.* 1980, 7, 107–126.
- [12] I. W. C. E. Arends, K. U. Ingold, D. D. M. Wayner, *J. Am. Chem. Soc.* 1995, 117, 4710–4711.
- [13] D. W. Snelgrove, P. A. MacFaul, K. U. Ingold, D. D. M. Wayner, *Tetrahedron Lett.* 1996, 37, 823–826.
- [14] a) I. W. C. E. Arends, P. A. MacFaul, D. W. Snelgrove, D. D. M. Wayner, K. U. Ingold, *NATO ASI Conference*, Bardolino, Italien, 1996; b) P. A. MacFaul, I. W. C. E. Arends, K. U. Ingold, D. D. M. Wayner, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, im Druck.
- [15] a) R. A. Leising, R. E. Norman, L. Que, Jr., *Inorg. Chem.* 1990, 29, 2553–2555; b) R. A. Leising, Y. Zang, L. Que, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* 1991, 113, 8555–8557; c) T. Kojima, R. A. Leising, S. Yan, L. Que, Jr., *ibid.* 1993, 115, 11 328–11 335; d) R. A. Leising, J. Kim, M. A. Perez, L. Que, Jr., *ibid.* 1993, 115, 9525–9530.
- [16] D. H. R. Barton, W. Chavasiri, *Tetrahedron* 1994, 50, 19–30.
- [17] J. Kim, R. G. Harrison, C. Kim, L. Que, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* 1996, 118, 4373–4379.
- [18] T. G. Traylor, C. Kim, J. L. Richards, F. Xu, C. L. Perrin, *J. Am. Chem. Soc.* 1995, 117, 3468–3474.
- [19] Um zu ermitteln, was mit MPPH bei der Oxidation passiert, wurde es 16 h mit Cyclohexen in 30fachem molarem Überschuß in Gegenwart von Ti<sup>4+</sup>MCM41 umgesetzt. Laut GC-Analyse (ohne die Reaktion durch Zugabe von PPh<sub>3</sub>, abzubrechen) war das einzige Hauptprodukt, das sich von MPPH ableitete, MPPOH, das zu etwa gleichen Teilen wie Cyclohexenoxid erhalten wurde (MPPOH:Epoxid  $\approx$  1:2:1). Dies belegt eindeutig, daß MPPH keine MPPO-Radikale bildet und somit die Epoxidierung nicht durch Addition eines Peroxyradikals an die olefinische Doppelbindung mit anschließender Abspaltung eines Alkoxyradikals erfolgt (siehe erste Reaktionsgleichung in Schema 1).
- [20] Kürzlich durchgeführte Arbeiten von A. Corma et al., die noch nicht veröffentlicht wurden, haben ergeben, daß die maximale katalytische Aktivität als Funktion der Belegung mit Titan für Ti<sup>4+</sup>MCM41 anders ist als für Ti<sup>4+</sup>MCM41. Im schlimmsten Fall könnten wir daher die effektivsten katalytischen Belegungen bei Ti<sup>4+</sup>MCM41 mit einer nur wenig effektiven Belegung bei Ti<sup>4+</sup>MCM41 vergleichen.
- [21] Unter denselben Bedingungen wurde *trans*-Stilben nicht zu *trans*-Stilbenoxid oxidiert. Da die Porengrößen des Katalysators für eine freie Bewegung sowohl von *cis*- als auch von *trans*-Stilbenmolekülen durch das Gerüst ausreichen, spricht die fehlende Oxidation für eine mögliche Bedeutung sterischer Effekte in der Umgebung der Ti<sup>4+</sup>-Zentren.
- [22] H. J. Ledon, F. Varescon, *Inorg. Chem.* 1994, 23, 2735–2737.
- [23] G. Boche, K. Möbus, K. Harms, M. Marsch, *J. Am. Chem. Soc.* 1996, 118, 2770–2771.
- [24] a) C. B. Khouw, C. B. Dartt, J. A. Labinger, M. E. Davies, *J. Catal.* 1994, 149, 195–205; b) E. V. Spinacé, H. O. Pastore, U. Schuchardt, *ibid.* 1995, 157, 631–635.
- [25] A. G. Davies, R. V. Foster, A. M. White, *J. Chem. Soc.* 1953, 1541–1547.

### Synthese und enzymatischer Abbau von Dendrimeren aus (R)-3-Hydroxybuttersäure und Trimesinsäure\*\*

Dieter Seebach\*, Guido F. Herrmann, Urs D. Lengweiler, Beat M. Bachmann und Walter Amrein

Dendrimere finden zunehmend Interesse bei stereoselektiven Synthesen<sup>[1]</sup>, als neuartige Materialien<sup>[2]</sup> und auch bei biologischen Untersuchungen (z. B. als DNA-Träger)<sup>[3]</sup>. Im Hinblick

[\*] Prof. Dr. D. Seebach, Dr. G. F. Herrmann, Dr. U. D. Lengweiler, dipl.-phil. II B. M. Bachmann, Dr. W. Amrein  
Laboratorium für Organische Chemie der ETH  
ETH Zentrum, Universitätstrasse 16, CH-8092 Zürich (Schweiz)  
Telefax: Int. +1/6321144  
E-mail: Seebach@org.chem.ethz.ch

[\*\*] G. F. H. dankt der Deutschen Forschungsgemeinschaft für ein Stipendium. Diese Arbeit enthält Teile der Dissertation von U. D. L. (Dissertations-Nr. 11405, ETH Zürich, 1995) sowie Teile der geplanten Dissertation von B. M. B. Wir danken der Firma Metabolix Inc., Cambridge, MA (USA), für die freundliche Überlassung eines Stamms transformierter *E. coli*, Prof. Dr. R. W. Lenz (University of Massachusetts, Amherst) für die Hilfe bei der Isolierung und Reinigung der PHB-Depolymerase sowie M. G. Fritz (ETH) für **1b**.