

**Stichworte:** Caesium · F-Liganden · Käfigverbindungen

- [1] a) P. Murray-Rust, W. C. Stallings, C. T. Monti, R. K. Preston, J. P. Glusker, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 3206; b) R. J. Kulawiec, R. H. Crabtree, *Coord. Chem. Rev.* **1990**, *99*, 89.
- [2] a) H. Plenio, D. Burth, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 2297; b) H. Plenio, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 6123; c) H. Plenio, R. Diodone, *Chem. Ber.* **1996**, *129*, 1211.
- [3] a) H. Plenio, R. Diodone, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 356; b) *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 2267; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 2175.
- [4] H. Plenio, R. Diodone, *Z. Naturforsch.* **1995**, *50b*, 1075.
- [5] a) E. Weber, F. Vögtle, *Chem. Ber.* **1976**, *109*, 1803; b) M. S. Nasir, B. J. Cohen, K. D. Karlin, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 2482.
- [6] Als Cross-Produkte werden Verbindungen bezeichnet, bei denen die Fluorbenzolringe diagonal oberhalb sowie unterhalb des bereits vorhandenen Ringsystems addieren. Im Parallel-Produkt wird jeweils die gleiche Oxyethylenkette verbrückt, woraus eine niedrigere Symmetrie der Gesamtstruktur resultiert, was sich im Auftreten von zwei  $^{19}\text{F}$ -NMR-Signale bemerkbar macht.
- [7] a) Kristallstrukturanalyse von  $(\text{Cs}^+ \cdot \mathbf{2a})(\text{CF}_3\text{SO}_3^-)$  ( $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{CsF}_7\text{N}_4\text{O}_7\text{S}$ ): monoklin, Raumgruppe  $P2_1/c$ ;  $a = 10.269(2)$ ,  $b = 20.675(4)$ ,  $c = 22.037(4)$  Å,  $\beta = 93.29(3)^\circ$ ,  $V = 4671(2)$  Å $^3$ ;  $Z = 4$ ;  $\rho = 1.506$  g cm $^{-3}$ ; empirische Absorptionskorrektur;  $\mu(\text{MoK}_\alpha) = 0.919$  mm $^{-1}$ ;  $F(000) = 2160$ ; Kristalldimensionen  $0.5 \times 0.5 \times 0.4$  mm;  $\theta = 2.45\text{--}25.98^\circ$ ; 9387 Reflexe gemessen, davon 9142 unabhängige, Verteil-Matrix-kleinster-Fehlerquadrat-Verfeinerung gegen  $F^2$ ; H-Atome mit einem Reitermodell einbezogen; 7836 Daten, 622 Parameter;  $\text{GOF}(F^2) = 1.05$ ;  $R1 = 0.0445$ ,  $wR2 = 0.114$  ( $I > 2\sigma(I)$ );  $R1 = 0.0781$ ,  $wR2 = 0.142$  (alle Daten); max./min. Restelektronendichte  $+0.63/-0.70$  e Å $^{-3}$  (nahe dem fehlgeordneten  $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ -Ion). b) Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter der Hinterlegungsnummer CSD-405763 angefordert werden.
- [8] a) J. H. Burns, M. D. Danford, *Inorg. Chem.* **1969**, *8*, 1780; b) D. J. Brauer, H. Burger, G. Pawelke, *J. Organomet. Chem.* **1980**, *192*, 305; c) M. J. Bennett, F. A. Cotton, P. Legzdins, S. J. Lippard, *Inorg. Chem.* **1968**, *7*, 1770; d) J. Arlt, M. Jansen, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 321; e) D. Viets, W. Heilemann, A. Waterfeld, R. Mews, S. Besser, R. Herbst-Irmer, G. M. Sheldrick, W. D. Stohrer, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 1017; f) H. Soling, *Acta Chem. Scand. A* **1975**, *29*, 523.
- [9] Die Cs-F-Abstände betragen im  $\text{CsF}$ -Kristall 300.5 und in  $\text{CsF}$  in der Gasphase 234.5 pm; A. F. Wells, *Structural Inorganic Chemistry*, Oxford Science Publishers, Oxford, 1984.
- [10] a) B. Metz, R. Weiss, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1973**, *29*, 388; b) L. K. Steinrauf, K. Folting, *Isr. J. Chem.* **1984**, *24*, 290; c) R. H. Huang, D. L. Ward, M. E. Kuchenmeister, J. L. Dye, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 5561; d) U. Englert, W. Kläui, A. Weber-Schuster, *Z. Kristallogr.* **1992**, *200*, 257.
- [11] a) I. D. Brown, R. D. Shannon, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1973**, *29*, 266; b) I. D. Brown, K. K. Wu, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1976**, *32*, 1957.
- [12]  $s = (R_e)^{-N}$  mit  $R_e = 2.335$  (Cs-O),  $R_e = 2.228$  (Cs-F) und  $N = 6.6$  [1 a].  $R$  bezeichnet den Cs-Ligandatom-Abstand.
- [13] A. S. F. Boyd, J. L. Davidson, C. H. McIntosh, P. C. Leverd, W. E. Lindsell, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1992**, 2531.

## Eine neue, nickelkatalysierte Carbozinkierung von Alkinen – eine kurze Synthese von (*Z*)-Tamoxifen\*\*

Thomas Stüdemann und Paul Knochel\*

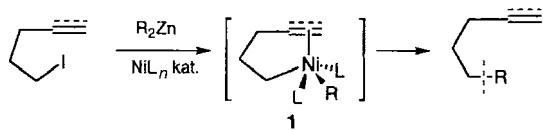
Professor Waldemar Adam zum 60. Geburtstag gewidmet

Durch Koordination einer Doppelbindung an ein Übergangsmetallatom wird sowohl die Reaktivität des Metallfragments als auch die des koordinierten Olefins verändert.<sup>[11]</sup> Diese Olefin-

[\*] Prof. Dr. P. Knochel, Dipl.-Chem. T. Stüdemann  
Fachbereich Chemie der Universität  
Hans-Meerwein-Straße, D-35032 Marburg  
Telefax: Int. + 6421/282189

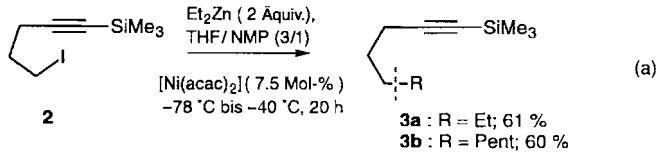
[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SFB 260) und vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Des weiteren danken wir der Witco AG (Bergkamen), der BASF AG (Ludwigshafen), der Bayer AG (Leverkusen), der Chemetall GmbH (Frankfurt) und der SIPSY SA (Avrillé, Frankreich) für großzügige Chemikalienspenden.

aktivierung ist von großer Bedeutung für Anwendungen in der organischen Synthese, da sie die Bildung neuer C-C-Bindungen zwischen nichtfunktionalisierten, ungesättigten Verbindungen ermöglicht.<sup>[21]</sup> Wie wir gezeigt haben, wird durch die Koordination einer Doppelbindung an einen Dialkylnickel(II)-Komplex die reduktive Eliminierung der organischen Substituenten deutlich erleichtert, wodurch erstmalig eine effiziente nickelkatalysierte Kreuzkupplung zwischen  $\text{sp}^3$ -hybridisierten C-Zentren möglich wurde.<sup>[3]</sup> Hier berichten wir über die Erweiterung dieser Reaktion auf Alkinyliodide (Schema 1), was zur Entdeckung einer hoch stereoselektiven nickelkatalysierten Carbozinkierung von Alkinen führte.



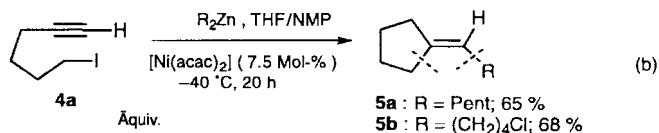
Schema 1. Nickelkatalysierte Kreuzkupplung von Alkenyl- und Alkinyliodiden mit Dialkylzinkverbindungen.

In ersten Experimenten wurde das Trimethylsilylpentin **2** mit den Dialkylzinkverbindungen  $\text{Et}_2\text{Zn}$  und  $\text{Pent}_2\text{Zn}$  umgesetzt. Wie das entsprechende Alkenyliodid geht **2** in THF/NMP (3/1; NMP = *N*-Methylpyrrolidon) und in Gegenwart einer katalytischen Menge an  $[\text{Ni}(\text{acac})_2]$  (7.5 Mol-%, acac = Acetylacetat;  $-40^\circ\text{C}$ , 20 h) eine glatte Kreuzkupplungsreaktion mit  $\text{Et}_2\text{Zn}$  sowie mit  $\text{Pent}_2\text{Zn}$  ein, wobei die gewünschten Kreuzkupplungsprodukte **3a** bzw. **3b** in 60 bzw. 61% Ausbeute erhalten werden [Gl. (a)]. Die Koordination der Dreifachbin-



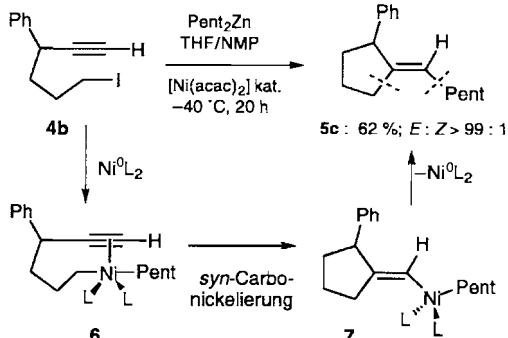
dung führt hier zur Erniedrigung der Elektronendichte am zentralen Metallatom (Intermediat **1** in Schema 1) und erleichtert somit die Kreuzkupplung.<sup>[3, 4]</sup>

Im Unterschied dazu gehen Iodhexine wie **4**, die eine reaktivere, terminale Dreifachbindung aufweisen, eine Tandem-Addition an die Dreifachbindung ein, worauf eine Kupplung mit der R-Gruppe von  $\text{R}_2\text{Zn}$  unter Bildung des *exo*-Alkyldencyclopentans **5** folgt. Die Reaktion von **4a** mit Dipentylzink ( $\text{Pent}_2\text{Zn}$ ) sowie mit Di(4-chlorbutyl)zink in Gegenwart von  $[\text{Ni}(\text{acac})_2]$  (7.5 Mol-%) liefert so die Cyclopentane **5a** bzw. **5b** in 65 bzw. 68% Ausbeute [Gl. (b)]. Zur Klärung des stereoche-



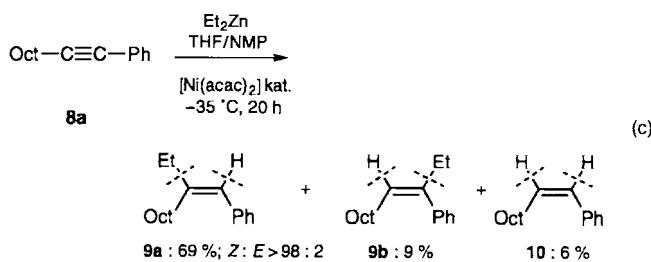
mischen Verlaufs dieser Addition an die Dreifachbindung wurde das phenylsubstituierte Alkin **4b** mit  $\text{Pent}_2\text{Zn}$  umgesetzt ( $[\text{Ni}(\text{acac})_2]$ , 7.5 Mol-%; THF/NMP,  $-40^\circ\text{C}$ , 20 h), wobei fast ausschließlich das (*E*)-Isomer **5c** (*E*:*Z* = 99:1) entstand (Schema 2). Dies deutet auf eine *syn*-Addition an die Dreifachbindung hin. Für diese Cyclisierung schlagen wir somit den folgenden Mechanismus vor: Die Insertion von *in situ* gebildetem Nickel(0) in die C-I-Bindung von **4b** liefert nach Transmetallierung mit  $\text{Pent}_2\text{Zn}$  den Nickel(II)-Komplex **6**, der unter Bildung

des Alkenylalkyl-Nickel(II)-Komplexes **7** eine *syn*-Carbonylierung mit der Alkinfunktion eingeht. Die anschließende reduktive Eliminierung<sup>[5]</sup> führt zum (*E*)-*exo*-Alkylidencyclopentan **5c** (Schema 2).



Schema 2. Mechanismus der nickelkatalysierten Cyclisierung von **4b** zu **5c**.

Die hohe *syn*-Stereoselektivität der Carbonylierung ermutigte uns, die intermolekulare Version dieser Reaktion zu untersuchen. Erfreulicherweise stellten wir fest, daß die intermolekulare Carbozinkierung nichtterminaler Phenylacetylene,<sup>[6]</sup> anders als die der mäßig reaktiven Dialkylacetylene, mit guten bis sehr guten Regioselektivitäten und nahezu kompletter *syn*-Stereoselektivität verläuft: Die Reaktion von 1-Phenyl-1-decin **8a** mit Diethylzink in THF/NMP in Gegenwart von  $[\text{Ni}(\text{acac})_2]$  (25 Mol-%;  $-35^\circ\text{C}$ , 20 h) liefert die *syn*-Produkte **9a** ( $Z:E > 98:2$ ) und **9b** im Verhältnis 88:12 (78% Ausbeute) sowie das Produkt der Hydrometallierung, **10**, in 6% Ausbeute [Gl. (c)]. Mit Phenylacetylenen, die statt des Octylrestes kleinere



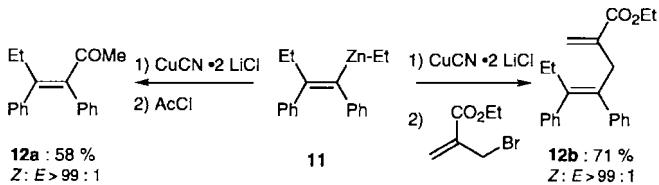
Substituenten aufweisen, werden weit bessere Regioselektivitäten erzielt (Tabelle 1). Veränderungen sowohl der Reaktionsbedingungen (Lösungsmittel, Temperatur) als auch des Katalysators ( $\text{NiCl}_2$ ,  $[\text{Ni}(\text{cod})_2]$ ; cod = 1,5-Cyclooctadien) führen nicht zu einer drastischen Verbesserung der Regioselektivität. Des weiteren wurde festgestellt, daß Hydrometallierungsprodukte des Typs **10** nur bei der Umsetzung mit Diethylzink entstehen. Im Fall von reaktiveren Acetylenen wie 1,2-Diphenylacetylen **8d** wird das Hydrometallierungsprodukt in weniger als 2% ausbeute gebildet. Interessanterweise ist die Regioselektivität der Carbozinkierung mit 2-Trimethylsilyl-1-phenylacetylen **8e** umgekehrt (Nr. 6 und 7, Tabelle 1). Die Addition von Dimethylzink an **8e** liefert ebenfalls das *syn*-Additionsprodukt mit hoher Stereoselektivität ( $E:Z = 2:98$ ; 64% Ausbeute).<sup>[7]</sup> Die durch die nickelkatalysierte Carbozinkierung erhaltenen trisubstituierten Alkenylzinkverbindungen können mit unterschiedlichen Elektrophilen abgefangen werden, wodurch tetrasubstituierte Olefine mit hohen Stereoselektivitäten zugänglich werden. So liefert die Addition von  $\text{Et}_2\text{Zn}$  an **8d** in Gegenwart von  $[\text{Ni}(\text{acac})_2]$  (THF/NMP,  $-35^\circ\text{C}$ , 3 h) die (*E*)-Alkenylethyl-

Tabelle 1. Trisubstituierte Styrole, die durch die Addition von  $\text{R}_2\text{Zn}$  an **8** in Gegenwart von  $[\text{Ni}(\text{acac})_2]$  (25 Mol-%) in THF/NMP erhalten wurden.

Nr.	$\text{PhC}\equiv\text{CR}'$	$\text{R}_2\text{Zn}$	Produkt	$E:Z$	Ausb. [%] [a]	
1	<b>8b</b>	Me	$\text{Et}_2\text{Zn}$		>99:1	73 [b]
2	<b>8b</b>	Me	$\text{Pent}_2\text{Zn}$		>99:1	67 [b]
3	<b>8c</b>	Et	$\text{Ph}_2\text{Zn}$		>99:1	90 [b]
4	<b>8d</b>	Ph	$\text{Et}_2\text{Zn}$		2:98	79 [c]
5	<b>8d</b>	Ph	$\text{Pent}_2\text{Zn}$		1:99	76
6	<b>8e</b>	$\text{SiMe}_3$	$\text{Me}_2\text{Zn}$		2:98	64 [b]
7	<b>8e</b>	$\text{SiMe}_3$	$\text{Et}_2\text{Zn}$		<1:99	82 [b]

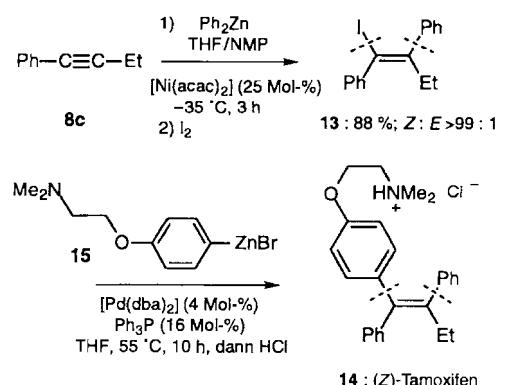
[a] Ausbeute an analytisch reinem Produkt. [b] Nur das gezeigte Regioisomer wurde erhalten. [c] Das Hydrometallierungsprodukt (*Z*)-Stilben wurde in 2% Ausbeute erhalten.

zinkverbindung **11** (Nr. 4, Tabelle 1), die in Gegenwart von  $\text{CuCN} \cdot 2 \text{LiCl}$ <sup>[8]</sup> mit Acetylchlorid ( $-10^\circ\text{C}$ , 10 h) sowie mit Ethyl( $\alpha$ -brommethyl)acrylat<sup>[9]</sup> ( $-10^\circ\text{C}$ , 1 h) zu den tetrasubstituierten Olefinen **12a** bzw. **12b** in 58 bzw. 71% Ausbeute reagiert (Schema 3).



Schema 3. Synthese der tetrasubstituierten Alkene **12a** und **12b** aus der Alkenylzinkverbindung **11**.

Die Reaktion mit Diphenylzink<sup>[10]</sup> findet noch leichter statt: Aus 1-Phenyl-1-buten **8c** (THF,  $-35^\circ\text{C}$ , 3 h) wird nach Iodolyse das reine *Z*-Alken **13** in 88% Ausbeute erhalten ( $Z:E > 99:1$ , Schema 4). Diese Verbindung wurde in nur einem Schritt mit dem Arylzinkbromid **15** in Gegenwart von



Schema 4. Synthese von (*Z*)-Tamoxifen **14**.

[Pd(dbu)<sub>2</sub>] (4 Mol-%; dbu = Dibenzylidenaceton) und PPh<sub>3</sub> (16 Mol-%) in THF (55 °C, 10 h) zu (Z)-Tamoxifen **14** umgesetzt (75% Ausbeute, Z:E>99:1; Schema 4), einem Östrogenantagonisten, der als effizientes Brustkrebstherapeutikum eingesetzt wird.<sup>[11]</sup>

Durch die hier beschriebene neue intramolekulare *syn*-Carbonynickelierung von Alkinen und die hoch stereoselektive intermolekulare *syn*-Carbozinkierung von Phenylacetylenen haben wir somit einen bemerkenswert einfachen Zugang zu *exo*-Alkyldencyclopantanen bzw. tri- und tetrasubstituierten Phenylalkenen entwickeln können.

## Experimentelles

Ethyl-2-[(Z)-2,3-diphenyl-2-pentenyl]acrylat **12b**: [Ni(acac)<sub>2</sub>] (320 mg, 1.25 mmol, 25 Mol-%) und **8d** (0.89 g, 5 mmol, 1 Äquiv.) wurden unter Argon bei –40 °C in THF (3.75 mL) und NMP (1.25 mL) gelöst. Diethylzink (1.0 mL, 10 mmol, 2 Äquiv.) wurde vorsichtig zugespritzt. Das Reaktionsgemisch wurde auf –35 °C erwärmt und 2.5 h gerührt. Währenddessen wurde ein Gemisch aus CuCN (1.79 g, 20 mmol, 4 Äquiv.) und LiCl (1.69 g, 40 mmol, 8 Äquiv.) 2 h im Hochvakuum bei 130 °C getrocknet und anschließend in THF (10 mL) gelöst. Diese Lösung wurde auf –60 °C gekühlt und zu dem auf –78 °C gekühlten Reaktionsgemisch gespritzt. Die so erhaltene Lösung wurde auf 0 °C erwärmt und sofort wieder auf –78 °C gekühlt. Daraufhin wurde Ethyl-( $\alpha$ -brommethyl)acrylat [9] (4.82 g, 25 mmol, 5 Äquiv.) zugesetzt. Das Reaktionsgemisch wurde anschließend auf 25 °C erwärmt und aufgearbeitet. Das Rohprodukt wurde chromatographisch (Petrolether/Diethylether, 20/1) gereinigt, wobei **12b** (1.13 g, 3.53 mmol, 71% Ausbeute; Z:E>99:1) als weißes Pulver erhalten wurde.

(E)-2-Phenyl-1-hexyldencyclopantan **5c**: [Ni(acac)<sub>2</sub>] (96 mg, 0.37 mmol, 7 Mol-%) wurde unter Argon bei –40 °C in THF (3.75 mL) und NMP (1.25 mL) gelöst und die Lösung mit 1-Iod-4-phenyl-5-hexin **4b** (1.41 g, 5 mmol, 1 Äquiv.) versetzt. Bei –78 °C wurde vorsichtig Pent<sub>2</sub>Zn (2.0 mL, 10 mmol, 2 Äquiv.) zugespritzt. Das Reaktionsgemisch wurde anschließend 30 h bei –40 °C gerührt. Nach der üblichen Aufarbeitung wurden die Lösungsmittel abdestilliert und das Rohprodukt chromatographisch (Petrolether) gereinigt, wobei man **5c** (0.74 g, 3.24 mmol, 65% Ausbeute; E:Z>99:1) als farbloses Öl erhielt.

Eingegangen am 2. August 1996 [Z 9415]

**Stichworte:** Alkine · Cyclisierungen · Homogene Katalyse · Tamoxifen

- [1] a) R. H. Crabtree, *The Organometallic Chemistry of Transition Metals*, Wiley, New York, 1988; b) A. Yamamoto, *Organotransition Metal Chemistry, Fundamental Concepts and Applications*, Wiley, New York, 1986; c) J. P. Collman, L. S. Hegedus, J. R. Norton, R. G. Finke, *Principles and Applications of Transition Metal Chemistry*, University Science Books, Mill Valley, CA, 1987.
- [2] a) S. Murai, F. Kakiuchi, S. Sekine, Y. Tanaka, A. Kamatani, M. Sonoda, N. Chatani, *Nature* **1993**, *366*, 529–531; b) B. M. Trost, K. Imi, I. W. Davies, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 5371–5372.
- [3] A. Devasagayaraj, T. Stüdemann, P. Knochel, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2952–2954; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2723–2725.
- [4] Mechanistische Studien, die belegen, daß koordinierte Olefine reduktive Eliminierungen begünstigen: a) T. Yamamoto, A. Yamamoto, S. Ikeda, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 3350–3359; b) R. Sustmann, J. Lau, M. Zipp, *Tetrahedron Lett.* **1986**, *27*, 5207–5210; c) R. Sustmann, J. Lau, *Chem. Ber.* **1986**, *119*, 2531–2541; d) R. Sustmann, J. Lau, M. Zipp, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1986**, *105*, 356–359; e) R. Sustmann, P. Hopp, P. Holl, *Tetrahedron Lett.* **1989**, *30*, 689–692; f) R. van Asselt, C. J. Elsevier, *Tetrahedron* **1994**, *50*, 323–334.
- [5] J. Montgomery, A. V. Savchenko, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 2099–2100.
- [6] a) Beispiele für Zirconium(IV)-katalysierte Carbozinkierungen von Alkinen: E. Negishi, D. E. Van Horn, T. Yoshida, C. L. Rand, *Organometallics* **1983**, *2*, 563–565; b) B. B. Snider, R. S. E. Conn, M. Karras, *Tetrahedron Lett.* **1979**, *1679*–1682.
- [7] Additionen von Methylcupraten an Alkine sind nur schwer zu erreichen: P. Knochel in *Comprehensive Organic Synthesis*, Vol. 4 (Hrsg.: B. M. Trost, I. Fleming, M. F. Semmelhack), Pergamon, **1991**, S. 865–912; gute Resultate konnten nur durch zirconiumvermittelte Carboaluminierungen erzielt werden: E. Negishi, D. E. Van Horn, T. Yoshida, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 6639–6647.
- [8] a) P. Knochel, M. C. P. Yeh, S. C. Berk, J. Talbert, *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 2390–2392; b) P. Knochel, *Synlett* **1995**, 393–403.
- [9] J. Villieras, M. Rambaud, *Synthesis* **1982**, 924–926.
- [10] Diphenylzink wurde aus Phenyllithium und Zinkchlorid (0.5 Äquiv.) hergestellt und durch Sublimation gereinigt: W. Strohmeier, *Chem. Ber.* **1955**, *88*, 1218–1223.
- [11] a) R. B. Miller, M. I. Al-Hassan, *J. Org. Chem.* **1985**, *50*, 2121–2123; b) M. I. Al-Hassan, *Synth. Commun.* **1987**, *17*, 1247–1251; c) *Synthesis* **1987**, 816–817.

## Das erste großporige Vanadogerüstsilicat mit hexakoordiniertem Vanadium\*\*

João Rocha\*, Paula Brandão, Zhi Lin, Michael W. Anderson, Viveka Alfredsson und Osamu Terasaki

Professor Júlio Pedrosa gewidmet

Im Gegensatz zu anderen Zeolith-artigen Festkörpern enthalten die als ETS bekannten mikroporösen Titanosilicate hexakoordinierte Gerüstatome. Wir haben vor kurzem die Struktur von ETS-10 (Abb. 1) gelöst, dem bekanntesten Mitglied dieser

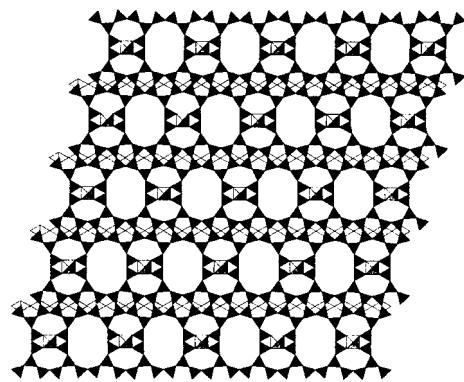


Abb. 1. Polyederdarstellung des ETS-10-Polymorph B mit Blickrichtung entlang [100] oder [010], die die tetraedrisch umgebenen Siliciumatome (schwarz) und die Ketten oktaedrisch umgebene Titanatome (grau) zeigt. Das neuartige mikroporöse Vanadosilicat AM-6 hat eine ähnliche Struktur, in der hexakoordinierte Ti<sup>4+</sup> durch V<sup>5+</sup>-Ionen (und wahrscheinlich auch V<sup>3+</sup>-Ionen) ersetzt sind.

neuen Familie von Festkörpern.<sup>[1, 2]</sup> ETS-10 hat ein Gerüst, das aus „ $\text{TiO}_2$ “-Stäben besteht, die orthogonal zueinander verlaufen und die von tetraedrischen Silicateinheiten umgeben sind. Die Porenstruktur besteht aus 12er-, 7er-, 5er- und 3er Ringen und hat ein dreidimensionales, weitporiges Kanalsystem, dessen minimaler Durchmesser durch die Öffnungen des 12er-Ringes definiert ist. Die Fehlordnung kommt durch Strukturstörungen entlang der Ebenen parallel zu den Richtungen der 12er-Ring-Kanäle zustande, und es ist möglich, die Struktur als eine Verwachung zweier geordneter Polymorphe mit tetragonaler und monokliner Symmetrie zu beschreiben. ETS-10 enthält eckenverknüpfte  $\text{TiO}_6$ -Oktaeder und eckenverknüpfte  $\text{SiO}_4$ -Tetraeder für jedes Titanatom des Gerüsts, was eine Ladung von –2 ergibt. Diese Ladung wird von Kationen, die nicht zum Gerüst gehören, in der Regel  $\text{Na}^+$  und  $\text{K}^+$ , kompensiert. Die Formel von wasserfreiem ETS-10 ist  $\text{M}_{2/m}^{m+} \text{TiSi}_5\text{O}_{13}$ ; M ist dabei ein Kation mit der Ladung m. Die Kationendichte in ETS-10 ist

[\*] Dr. J. Rocha, P. Brandão, Z. Lin  
Department of Chemistry  
University of Aveiro  
P-3810 Aveiro (Portugal)  
Telefax: Int. +34/25143  
E-mail: ROCHA@DQ.UA.PT

Dr. M. W. Anderson, Dr. V. Alfredsson  
Department of Chemistry  
UMIST, P.O. Box 88, GB-Manchester M60 1QD (Großbritannien)  
Dr. O. Terasaki  
Department of Physics  
Tohoku University  
Aramaki Aoba, Sendai 980 (Japan)

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Junta Nacional de Investigação Científica e Tecnológica (Stipendium für P. B.) und Praxis XXI gefördert.