

Abb. 1. Struktur von **6** im Kristall (50 % Wahrscheinlichkeit, ohne Isopropylgruppen und Wasserstoffatome). Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: Si1-Si2 217.5(2), Si2-Si'2 232.1(2), Si1-C1 189.4(4), Si1-C16 187.9(4) Si2-C31 190.4(4); Si1-Si2-Si'2 135.0(1), Si2-Si1-C1 128.9(1), Si2-Si1-C16 119.0(1), Si1-Si2-C31 117.0(1).

biert. Die Verbindung **6** kristallisiert mit einem Molekül Diisopropylether, der lediglich das Gitter stabilisiert und nicht mit den Siliciumatomen wechselwirkt. Wie bei den Buta-1,3-dienen sind die Si-Si-Doppelbindungen gegenüber denen in Tetraaryl-disilenen wie **3**^[7] um ca. 3 pm verlängert. Deutlicher fällt die Verkürzung der formalen Si-Si-Einfachbindung aus, die wegen der sperrigen Substituenten deutlich gestaucht ist und sogar kürzer ist als die Si-Si-Bindungen sterisch anspruchslos substituierter Disilane (235 pm). Diese Werte weisen zusammen mit dem Elektronenspektrum darauf hin, daß sowohl in Lösung als auch im Kristall die beiden Doppelbindungen von **6** konjugiert sind.

Die Verbindung **6** ist zwar außerordentlich luftempfindlich, thermisch aber sehr stabil und schmilzt unzersetzt bei 237 °C. Erst oberhalb von 267 °C tritt, erkennbar am Farbwechsel von Rot nach Gelb, eine irreversible Umlagerungs- oder Zersetzungsreaktion auf. Wir werden nun untersuchen, ob **6** die für 1,3-Diene typischen Reaktionen, insbesondere Cycloadditionen vom Diels-Alder-Typ, eingeht.

Experimentelles

zu einer Lösung von 700 mg (0.81 mmol) 3 in 30 mL Dimethoxyethan wurden 60 mg (8.7 mmol) Lithium gegeben und das zunächst blaugrüne, später rote Gemisch 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Abtrennung der unlöslichen Anteile wurde die verbleibende Lösung auf -30°C abgekühlt und mit 80 mg (0.40 mmol) Brommesitylen versetzt. Nach dem Auftauen wurde die Lösung 16 h bei Raumtemperatur gerührt. Der dabei ausgefallene Feststoff wurde abfiltriert und aus wenig Toluol umkristallisiert. Erhalten wurden 280 mg (53 % Ausbeute) rotbraune Kristalle von 6; Schmp. 237–238 $^{\circ}\text{C}$; $^1\text{H-NMR}$ (Bruker AM 300, $[\text{D}_6]\text{Benzol}$, 25 $^{\circ}\text{C}$): δ = 0.16 (d, 3 H, J = 6.6 Hz), 0.24 (d, 3 H, J = 6.5 Hz), 0.34 (d, 3 H, J = 6.5 Hz), 0.45 (d, 3 H, J = 6.6 Hz), 0.52 (d, 3 H, J = 6.5 Hz), 0.85 (d, 3 H, J = 6.5 Hz), 1.02 (d, 3 H, J = 7 Hz), 1.08 (d, 3 H, J = 6.8 Hz), 1.09 (d, 3 H, J = 6.8 Hz), 1.14 (d, 3 H, J = 6.8 Hz), 1.15 (d, 3 H, J = 6.8 Hz), 1.34 (d, 3 H, J = 6.5 Hz), 1.35 (d, 3 H, J = 6.5 Hz), 1.37 (d, 3 H, J = 6.5 Hz), 1.64 (d, 3 H, J = 6.5 Hz), 1.69 (d, 3 H, J = 6.5 Hz), 1.78 (d, 3 H, J = 6.6 Hz), 1.88 (d, 3 H, J = 6.5 Hz), 2.55 (sept., 1 H, J = 6.5 Hz), 2.64 (sept., 1 H, J = 6.5 Hz), 2.65 (sept., 1 H, J = 6.5 Hz), 3.44 (sept., 2 H, J = 6.5 Hz), 3.56 (sept., 1 H, J = 6.8 Hz), 3.86 (sept., 1 H, J = 6.5 Hz), 4.42 (sept., 1 H, J = 6.6 Hz), 4.99 (sept., 1 H, J = 6.6 Hz), 6.68 (d, 1 H, J = 1.5 Hz), 6.84 (d, 1 H, J = 1.5 Hz), 6.86 (d, 1 H, J = 1.5 Hz), 6.94 (d, 1 H, J = 1.5 Hz), 6.98 (d, 1 H, J = 1.5 Hz), 7.20 (d, 1 H, J = 1.5 Hz); $^{13}\text{C-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{Benzol}$, 25 $^{\circ}\text{C}$): δ = 23.81 (C_p), 23.90 (C_p), 24.09 (C_p), 24.22 (C_p), 24.48 (C_p), 24.66 (C_p), 24.79 (C_p), 25.12 (C_p), 25.31 (C_p), 25.50 (C_p), 31.12 (C_i), 34.21 (C_i), 34.47 (C_i), 34.85 (C_i), 37.46 (C_i), 37.79 (C_i), 38.08 (C_i), 38.31 (C_i), 39.41 (C_i), 121.74, 121.97, 122.50, 122.80, 123.69, 125.66, 129.29, 132.79, 135.64, 136.39, 150.44, 153.36, 153.84, 154.21, 154.44, 156.30; $^{29}\text{Si-NMR}$ (Bruker AMX 300, $[\text{D}_6]\text{Benzol}$, 25 $^{\circ}\text{C}$): δ = 52.3 (s), 89.5 (s); MS (Cl, NH₃): *m/z* (%): 1349 (4, MNH_4^+), 1332 (9, M^+); UV/Vis (THF): λ_{max} (lg ϵ) = 392 (4.48), 518 (4.41) nm.

Eingegangen am 12. Juni 1997 [Z10540]

- Stichwörter:** Disilene · Silicium · Tetrasilabutadiene

- [1] R. West, M. J. Fink, J. Michl, *Science* **1981**, *214*, 1343.

[2] Übersichten: R. West, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 1231; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 1201; G. Raabe, J. Michl in *The Chemistry of Organic Silicon Compounds, Part 2* (Hrsg.: S. Patai, Z. Rappoport), Wiley, Chichester, **1989**, S. 1015; T. Tsumuraya, S. A. Batcheller, S. Masamune, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 916; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 275; M. Weidenbruch, *Coord. Chem. Rev.* **1994**, *130*, 275; R. Okazaki, R. West in *Multiply Bonded Main Group Metals and Metalloids* (Hrsg.: R. West, F. G. A. Stone), Academic Press, San Diego, **1996**, S. 232.

[3] M. Kira, T. Iwamoto, C. Kabuto, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 10303.

[4] M. Weidenbruch, A. Pellmann, Y. Pan, S. Pohl, W. Saak, H. Marsmann, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *450*, 67.

[5] M. Weidenbruch, A. Pellmann, S. Pohl, W. Saak, H. Marsmann, *Chem. Ber.* **1995**, *128*, 935.

[6] S. Park, S. A. Batcheller, S. Masamune, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *367*, 39.

[7] H. Watanabe, K. Takeuchi, N. Fukawa, M. Kato, M. Goto, Y. Nagai, *Chem. Lett.* **1987**, 1341.

[8] A. J. Millevolte, D. R. Powell, S. G. Johnson, R. West, *Organometallics* **1992**, *11*, 1091.

[9] R. S. Archibald, Y. van den Winkel, A. J. Millevolte, J. M. Desper, R. West, *Organometallics* **1992**, *11*, 3276.

[10] M. Kira, T. Murayama, C. Kabuto, K. Ebata, H. Sakurai, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1575; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1489.

[11] J. March, *Advanced Organic Chemistry*, Wiley, New York, **1992**, S. 294.

[12] 6: Einkristalle aus Diisopropylether; Siemens-P4RA-Vierkreisdiffraktometer, $\text{Mo}_{\text{K}\alpha}$ -Strahlung ($\lambda = 71.073 \text{ pm}$), Graphitmonochromator, DrehanodenGenerator, Szintillationszähler, $T = 150 \text{ K}$, empirische Absorptionskorrektur, SHELXTL-PLUS-Programm, Direkte Methode, Kleinst-Quadrat-Verfeinerung, ein Skalierungsfaktor, ein isotroper Extinktionsparameter; 6· $(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{O}$; $\text{C}_{96}\text{H}_{152}\text{OSi}_4$, $M_r = 1434.54$, monoklin, Raumgruppe $C2/c$, $a = 2275.9(6)$, $b = 2105.7(5)$, $c = 2003.1(6) \text{ pm}$, $\beta = 106.32(2)^\circ$, $V = 9212.8 \times 10^6 \text{ pm}^3$, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.034 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu(\text{Mo}_{\text{K}\alpha}) = 0.11 \text{ mm}^{-1}$, Transmissionsbereich 0.986–0.958, Kristalldimensionen ca. $0.52 \times 0.22 \times 0.19 \text{ mm}$, ω -Scan, $\theta_{\text{max.}} = 48^\circ$, 7217 unabhängige Reflexe, $R = 0.0629$ und $R_w = 0.0547$ für 4418 beobachtete Reflexe ($I > 2\sigma(I)$), 480 Variable, alle Schweratome anisotrop, H-Atome auf idealisierten Positionen. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter der Hinterlegungsnummer CSD-59437 angefordert werden.

Synergismus zwischen Gastkomponente und Wirtgerüst im Zeolith CsNaY nach Imprägnierung mit Caesiumhydroxid**

Michael Hunger,* Udo Schenk, Beate Burger und
Jens Weitkamp

Während saure Zeolithe in den letzten Jahrzehnten eine breite Anwendung als Katalysatoren in der technischen Chemie gefunden haben, ist das Einsatzpotential basischer Zeolithe bisher nur wenig betrachtet worden. In der chemischen Industrie gibt es jedoch eine Reihe von Reaktionen, z. B. die Dehydrierung von Alkoholen, die Isomerisierung von Olefinen, die Seitenkettenalkylierung von Toluol und die Synthese von 4-Methylthiazol, für die eine Anwendung dieser Materialien als basische Festkörperkatalysatoren interessant wäre.^[11] Die chemischen Eigenschaften

[*] Priv.-Doz. Dr. M. Hunger, Dipl.-Phys. U. Schenk, Dr. B. Burger,
Prof. Dr.-Ing. J. Weitkamp
Institut für Technische Chemie I der Universität
Pfaffenwaldring 55, D-70569 Stuttgart
Telefax: Int. + 711/685-4065
E-mail: michael.hunger@po.uni-stuttgart.de

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, vom Fonds der Chemischen Industrie und von der Max-Buchner-Forschungsstiftung gefördert.

ten basischer Zeolithe werden durch die Alkalimetallionen, die als schwach saure Lewis-Zentren wirken, und die basischen Gerüstsauerstoffatome bestimmt. Der Austausch der nach der Synthese der Zeolithe vorliegenden Natriumionen gegen Rubidium- oder Caesiumionen verringert die mittlere Elektronegativität des Zeolithgitters und erhöht damit die Basizität der Gerüstsauerstoffatome.^[2] Stark basische Zentren können durch den Einbau von Alkalimetalloxiden in die Zeolithmatrix gebildet werden.^[3, 4] Der zeolithische Wirt ermöglicht dabei eine hohe Dispersion der oxidischen Gastkomponente. Solche oxidischen Gäste mit Partikelabmessungen von maximal 1 nm lassen sich durch thermische Zersetzung von Alkalimetallacetaten, -nitraten oder -hydroxiden herstellen.^[3, 4] In der vorliegenden Arbeit wurde die Festkörper-NMR-Spektroskopie zur Untersuchung der Wirt-Gast-Wechselwirkung oxidischer Nanopartikel in einem Y-Zeolith herangezogen. Die Natriumionen waren gegen Caesiumionen ausgetauscht worden, anschließend war der Zeolith mit Caesiumhydroxid imprägniert worden (siehe *Experimentelles*).

Nach Hathaway und Davis^[3] ist die Selektivität der Acetonbildung bei der Umsetzung von Propan-2-ol ein Maß für die Basizität des Katalysators. In dieser Arbeit wurde Propan-2-ol bei Atmosphärendruck in einer Strömungsapparatur aus Glas mit Sättiger, Festbettreaktor und On-line-GC-Analytik umgesetzt. Zuvor wurden die Proben 12 h bei 673 K in reinem Stickstoff calciniert. Bei einer Reaktionstemperatur von 673 K und einer modifizierten Verweilzeit von $W/F_{\text{p-2-ol}} = 450 \text{ g h mol}^{-1}$ wurden Acetonselektivitäten von 0% für NaY, 9% für CsNaY-70 und 61% für CsNaY-70/16CsOH bei Umsätzen von 70–90% ermittelt. Aus diesen Werten wird die Zunahme der Basizität des Zeoliths nach dem Caesiumeinbau und der Imprägnierung mit Caesiumhydroxid sehr deutlich.

Vor Durchführung der NMR-Messungen wurden die Proben in einem Glaskröpfchen mit 10 K h^{-1} aufgeheizt und 12 h bei 673 K in einem Vakuum von $< 10^{-2} \text{ Pa}$ calciniert. Abbildung 1 zeigt die mit einer Spin-Echo-Sequenz aufgenommenen

Quadrupolmoment Q dieser Atome und der z -Komponente V_{zz} des elektrischen Feldgradienten am Ort der resonanten Aluminiumkerne. Die Stärke dieser Quadrupolwechselwirkung wird durch die Quadrupolkopplungskonstante $QCC = e Q V_{zz} h^{-1}$ beschrieben, wobei e die Elementarladung und h die Planck-Konstante ist. In einem verzerrten Gerüst-AlO₄-Tetraeder liegt eine unsymmetrische Ladungsverteilung in der unmittelbaren Umgebung des resonanten Aluminiumkernes und damit ein großer elektrischer Feldgradient, also eine große ²⁷Al-Quadrupolkopplungskonstante vor. Die Quadrupolkopplungskonstante liefert Informationen über die Bindungszustände im Wirtgerüst des Zeoliths. Die Aluminiumkerne können somit als interne Sonden für die Detektion von Bindungsveränderungen verwendet werden. In früheren Berichten über ²⁷Al-NMR-Untersuchungen wurde auf einen Zusammenhang zwischen den chemischen Eigenschaften dehydratisierter Zeolithe und den QCC -Werten der AlO₄-Tetraeder im Gerüst dieser Materialien hingewiesen.^[5, 6] Für saure Zeolithe wie HZSM-5 ($n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}} = 22.0$, $QCC = 15.5\text{--}16.0 \text{ MHz}$),^[5, 6] HMOR ($n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}} = 8.0$, $QCC = 13.7 \text{ MHz}$),^[5] HY ($n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}} = 3.1$, $QCC = 12.7\text{--}13.5 \text{ MHz}$),^[5, 6] und HNaX ($n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}} = 1.4$, $QCC = 10.8 \text{ MHz}$)^[6] wurde eine systematische Abnahme der ²⁷Al-Quadrupolkopplungskonstante mit zunehmendem Gerüstaluminiumanteil festgestellt. Eine noch deutlichere Variation der ²⁷Al-Quadrupolkopplungskonstante tritt beim Übergang von der sauren H-Form ($QCC = 12.7\text{--}13.5 \text{ MHz}$)^[5, 6] zur basischen Natriumform ($QCC = 5.5 \text{ MHz}$)^[6] des Y-Zeoliths auf. Die Simulation der in Abbildung 1 dargestellten ²⁷Al-NMR-Spektren liefert Quadrupolkopplungskonstanten von $QCC = 5.9 \text{ MHz}$ für NaY, $QCC = 4.0 \text{ MHz}$ für CsNaY-70 und $QCC = 3.4 \text{ MHz}$ für CsNaY-70/16CsOH. Diese Werte zeigen, daß nicht nur der Kationenaustausch (NaY \rightarrow CsNaY-70), sondern auch die Imprägnierung mit Caesiumhydroxid die Bindungszustände im Wirtgerüst des Y-Zeoliths beeinflussen.

Eine direkte Untersuchung der durch Imprägnierung eingebrachten Alkalimetalloxidkomponente in den Poren des Zeoliths Y wurde ¹H- und ¹³³Cs-MAS-NMR-spektroskopisch durchgeführt (MAS = magic angle spinning). Abbildung 2

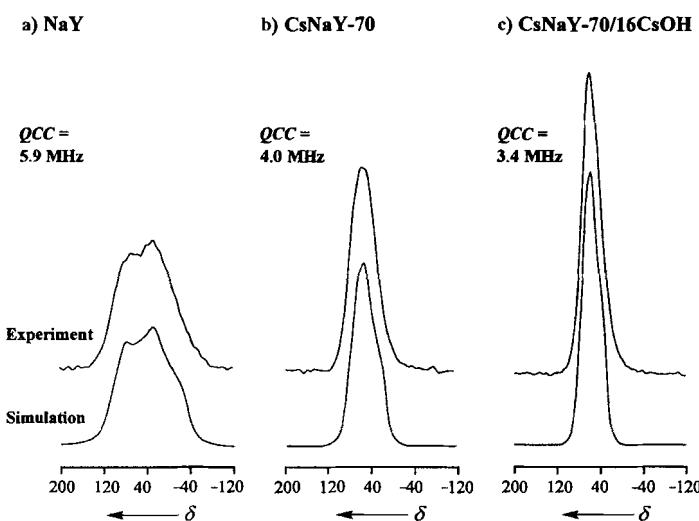


Abb. 1. ²⁷Al-NMR-Spektren (104.2 MHz) der bei 673 K dehydratisierten Zeolithe a) NaY, b) CsNaY-70 und c) CsNaY-70/16CsOH. Die Quadrupolkopplungskonstanten QCC (siehe Text) wurden durch Simulation der Spektren unter Verwendung des Bruker-Programms WINFIT bestimmt.

²⁷Al-NMR-Spektren der dehydratisierten Zeolithe a) NaY, b) CsNaY-70 und c) CsNaY-70/16CsOH. Die dominierende Festkörperwechselwirkung der Aluminiumkerne im Gerüst dehydratisierter Zeolithe ist die zwischen dem elektrischen

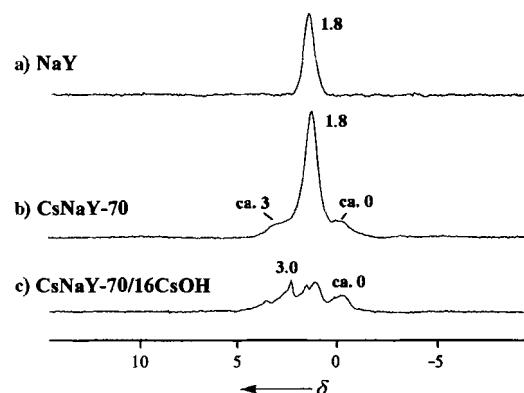


Abb. 2. ¹H-MAS-NMR-Spektren (400.1 MHz) der bei 673 K dehydratisierten Zeolithe a) NaY, b) CsNaY-70 und c) CsNaY-70/16CsOH, Probenrotationsfrequenz ca. 10 kHz.

zeigt die ¹H-MAS-NMR-Spektren der dehydratisierten Zeolithe a) NaY, b) CsNaY-70 und c) CsNaY-70/16CsOH. Unter Verwendung eines externen Intensitätsstandards (HNaY-35) und nach Durchführung der Fourier-Transformation mit konstanten Normierungskoeffizienten (absolute intensity mode) wurden die Konzentrationen der OH-Gruppen der Zeolithe quantitativ bestimmt. Das Spektrum des Zeoliths NaY

(Abb. 2a) besteht aus nur einem Signal bei $\delta = 1.8$ (bezogen auf TMS), das von 1.4 ± 0.2 SiOH-Gruppen pro Einheitszelle (EZ) an Gerüstdefekten und an der äußeren Oberfläche der Zeolithpartikel stammt.^[7] Der Austausch der Natriumionen gegen Caesiumionen führt zu einer Erhöhung der Intensität dieses Signals (Abb. 2b) entsprechend einer Konzentration der SiOH-Gruppen von 1.8 ± 0.2 SiOH/EZ. Zusätzlich treten schwache Signale bei $\delta \approx 0$ und 3 auf, die durch wechselwirkungsfreie bzw. verbrückende Metall-OH-Gruppen erklärt werden können.^[7] Nach der Imprägnierung des Zeoliths CsNaY-70 mit Caesiumhydroxid (Abb. 2c) sinkt die Konzentration der Silanolgruppen auf 0.4 ± 0.2 SiOH/EZ; hingegen verändern sich die Signale bei $\delta \approx 0$ und 3 nicht signifikant. Demzufolge führt die Imprägnierung des Zeoliths CsNaY-70 mit Caesiumhydroxid nicht zur Bildung von CsOH-Gruppen, d. h., die Gastkomponente liegt als Oxid vor. Die Abnahme der SiOH-Konzentration weist aber darauf hin, daß die Gastkomponente chemische Bindungen mit dem Wirtgerüst eingeha.

In Abbildung 3 sind die mit einem modifizierten 4-mm-Bruker-MAS-NMR-Probenkopf aufgenommenen ^{133}Cs -MAS-NMR-Spektren der dehydratisierten Zeolithe a) CsNaY-70 und

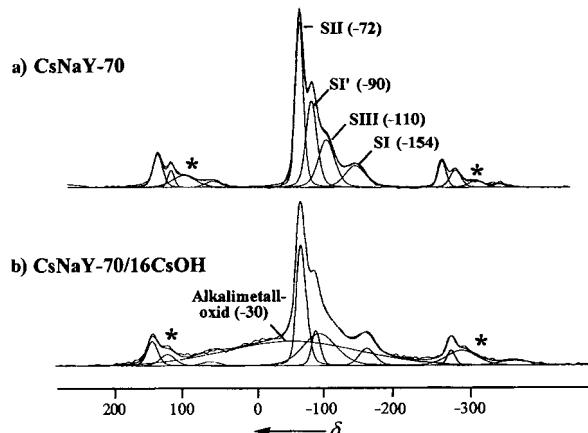


Abb. 3. ^{133}Cs -MAS-NMR-Spektren (52.5 MHz) der bei 673 K dehydratisierten Zeolithe a) CsNaY-70 und b) CsNaY-70/16CsOH, Probenrotationsfrequenz 10 kHz (*: MAS-Seitenbanden).

b) CsNaY-70/16CsOH dargestellt. Die Probenrotationsfrequenz $v_{\text{rot}} = 10$ kHz führte im Vergleich zu früheren Arbeiten ($v_{\text{rot}} \approx 4$ kHz)^[8] zu einer wesentlichen Verbesserung der spektralen Auflösung und war eine Voraussetzung für die Untersuchung der Alkalimetalloxidkomponente im dehydratisierten Zeolith CsNaY-70/16CsOH. Das Spektrum des dehydratisierten Zeoliths CsNaY-70 (Abb. 3a) enthält Signale bei $\delta = -154$, -110 , -90 und -72 (bezogen auf 1 M CsCl), die Caesiumionen ($37.3 \text{ Cs}^+/\text{EZ}$) auf den Positionen SII, SIII, SI' bzw. SII zugeordnet werden.^[8] Die Imprägnierung des Zeoliths CsNaY-70 mit 16 CsOH/EZ führt zu einem zusätzlichen Signal mit einer Linienbreite von $\Delta v_{1/2} = 10 \pm 1$ kHz und einem Signalschwerpunkt bei $\delta = -30 \pm 2$. Der Intensitätsanteil dieses Signals von $30 \pm 5\%$ entspricht der Zahl der durch die Imprägnierung eingebrachten Caesiumatome (siehe unten). Für die Interpretation des ^{133}Cs -MAS-NMR-Signals bei $\delta = -30$ ist wichtig, daß reines Caesiumhydroxid nach einer zwölfstündigen Dehydratisierung bei 673 K ein ^{133}Cs -MAS-NMR-Seitenbandenspektrum bei einer isotropen chemischen Verschiebung von $\delta = 146$ liefert (nicht abgebildet). Somit weist das breite Signal des dehydratisierten Zeoliths CsNaY-70/16CsOH bei $\delta = -30$ auf eine Verteilung der chemischen Verschiebung einer stark dispergierten Caesiumoxidkomponente hin.

Vor kurzem wurde von Bosacek eine neue Methode zur Charakterisierung der mittleren Elektronegativität des Zeolithgitters vorgestellt.^[9] Nach dem Beladen dehydratisierter Zeolithe mit Methyliodid stellte der Autor eine lineare Korrelation zwischen dem isotropen Wert der ^{13}C -NMR-Verschiebung der am Zeolithgerüst gebildeten Methoxygruppen und der mittleren Sanderson-Elektronegativität S^m des Zeolithgitters fest. Eine Abnahme der mittleren Sanderson-Elektronegativität von $S^m = 3.04$ für HZSM-5 ($n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}} = 21.8$) zu $S^m = 2.26$ für Zeolith CsNaX-49 ($n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}} = 1.2$) ist mit einer Verschiebung des Signals der Methoxygruppen von $\delta_{13\text{C}} = 59.4$ nach 54.1 verbunden ($\delta_{13\text{C}}/S^m \approx 6.8$).^[9] Bosacek schlug vor, die ^{13}C -Cross-polarization(CP)/MAS-NMR-Spektroskopie der am Zeolith gebundenen Methoxygruppen als eine neue Methode zur Bestimmung der Basizität der Gerüstsauerstoffatome in Zeolithen einzusetzen. Abbildung 4 zeigt die ^{13}C -CP/MAS-NMR-Spektren der

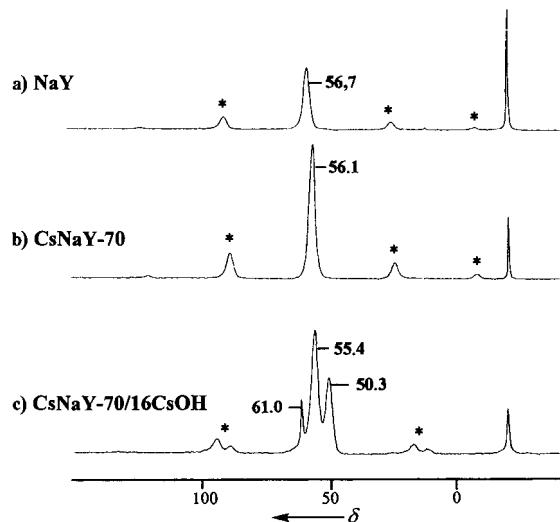


Abb. 4. ^{13}C -CP/MAS-NMR-Spektren (100.6 MHz) der dehydratisierten (673 K) Zeolithe a) NaY, b) CsNaY-70 und c) CsNaY-70/16CsOH, beladen mit 16 $\text{CH}_3\text{I}/\text{EZ}$, aufgenommen bei einer Kontaktzeit von 3 ms und einer Probenrotationsfrequenz von ca. 3 kHz (*: MAS-Seitenbanden).

dehydratisierten Zeolithe a) NaY, b) CsNaY-70 und c) CsNaY-70/16CsOH, aufgenommen nach Beladung mit 16 $\text{CH}_3\text{I}/\text{EZ}$. Die Signale bei $\delta = -20.0 \pm 0.5$ stammen von physisorbiertem Methyliodid.^[9] Die chemischen Verschiebungen der Methoxygruppen in den Zeolithen NaY (Abb. 4a) und CsNaY-70 (Abb. 4b) von $\delta = 56.7$ bzw. 56.1 korrelieren sehr gut mit den mittleren Sanderson-Elektronegativitäten von $S^m = 2.60$ bzw. 2.46 dieser Proben. Das Spektrum des Zeoliths CsNaY-70/16CsOH (Abb. 4c) enthält Signale von Methoxygruppen bei $\delta = 55.4$ und 50.3 mit gleicher Intensitätsverteilung der MAS-Seitenbandenspektren und ein schmales Signal bei $\delta = 61$ von Dimethylether.^[9] Da kein Signal bei $\delta = 56.1$ (Methoxygruppen im Zeolith CsNaY-70) auftritt, muß das gesamte Gerüst des Zeoliths CsNaY-70/16CsOH in gleicher Weise durch die Imprägnierung mit Caesiumhydroxid beeinflußt worden sein. Die Resonanzverschiebung des ^{13}C -CP/MAS-NMR-Signals der am Zeolithgerüst gebundenen Methoxygruppen von $\delta = 56.1$ (CsNaY-70) nach 55.4 (CsNaY-70/16CsOH) entspricht einer Erhöhung der Basizität des Wirts durch die Imprägnierung. Die Methoxygruppen, deren chemische Verschiebung 50.3 beträgt (Abb. 4c), sind an die Gastkomponente gebunden und weisen auf die hohe Basizität des in den Zeolith CsNaY-70/16CsOH eingebrachten Alkalimetalloxids hin. Der hohe Intensitätsanteil

dieses Signals von $32 \pm 5\%$ spricht für die hohe Dispersion der Gastkomponente.

Die Imprägnierung eines Zeoliths CsNaY-70 mit Caesiumhydroxid führt also nicht nur zu einer hohen Dispersion des Alkalimetallocxids, sondern auch die Basizität des zeolithischen Wirts wird merklich erhöht. Unter Verwendung von Methoxygruppen als spektroskopischen Sonden wurde eine Verringerung der mittleren Sanderson-Elektronegativität des Zeolithgitters als Ergebnis der Imprägnierung festgestellt. Ebenso lassen die ^{27}Al -Spin-Echo-NMR-Spektren der als interne Sonden genutzten Gerüstaluminatome eine durch die Imprägnierung hervorgerufene Variation der ^{27}Al -Quadrupolkopplungskonstante und damit der Bindungszustände im Zeolithgerüst erkennen. Im ^{133}Cs -MAS-NMR-Spektrum des dehydratisierten Zeoliths CsNaY-70/16CsOH wurde ein Signal der Alkalimetallocxidkomponente gefunden, dessen chemische Verschiebung deutlich von der des reinen dehydratisierten Caesiumhydroxids abweicht. Die starke Verbreiterung dieses Signals spricht für eine hohe Dispersion der Gastkomponente. Die durch Imprägnierung des Zeoliths CsNaY-70 mit CsOH hervorgerufene signifikante Verringerung der Konzentration der SiOH-Gruppen weist auf eine Deprotonierung dieser Hydroxygruppen durch das Caesiumoxid und möglicherweise auf eine chemische Bindung zumindest eines Teils der Gastkomponente an vormals vorhandene Gerüstdefekte hin.

Experimentelles

Ein Zeolith NaY (Union Carbide, Tarrytown, NY, USA, $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}} = 2.6$) wurde in einer 0.4 M CsCl-Lösung einem fünfzehnmalen Ionenaustausch unterzogen, der zu einem Austauschgrad der Natriumionen von 70% führte (Probe CsNaY-70). Danach wurde ein Teil dieser Probenstanz, suspendiert in einer 0.2 M CsOH-Lösung, die genau so viel CsOH enthielt, wie für den gewünschten Beladungsgrad benötigt wurde, bei 353 K unter Röhren eingedampft und anschließend 12 h bei 673 K calciniert. Danach war das als CsNaY-70/16CsOH bezeichnete Material mit 16 CsOH/EZ imprägniert. Die chemische Zusammensetzung aller untersuchten Proben wurde mit Inductive-coupled-plasma-Emissionsspektroskopie (ICP-AES) und Atomabsorptionspektroskopie (AAS) analysiert. Durch ^{27}Al - und ^{29}Si -MAS-NMR-Spektroskopie (Spektrometer: Bruker MSL 400) der hydratisierten Proben wurde festgestellt, daß weder der Ionenaustausch noch die Imprägnierung zu einer Desaluminierung des Zeolithgerüstes geführt hatten.

Eingegangen am 1. April 1997 [Z 10292]

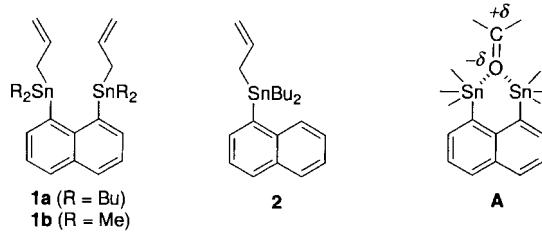
Stichwörter: Festkörperbasen · Heterogene Katalyse · NMR-Spektroskopie · Wirt-Gast-Chemie · Zeolith

- [1] S. Feast, J. A. Lercher, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1996**, *102*, 363–412.
- [2] M. Huang, S. Kaliaguine, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1992**, *88*, 751–758.
- [3] P. E. Hathaway, M. E. Davis, *J. Catal.* **1989**, *116*, 263–278.
- [4] D. Barthomeuf, *J. Phys. Chem.* **1984**, *88*, 42–45.
- [5] M. Hunger, T. Horvath, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 1316–1320.
- [6] H. Ernst, D. Freude, I. Wolf, *Chem. Phys. Lett.* **1993**, *212*, 588–596.
- [7] M. Hunger, *Solid State Nucl. Magn. Reson.* **1996**, *6*, 1–29.
- [8] H. Koller, B. Burger, A. M. Schneider, G. Engelhardt, J. Weitkamp, *Microporous Mater.* **1995**, *5*, 219–232.
- [9] V. Bosacek, *Z. Phys. Chem.* **1995**, *189*, 241–250.

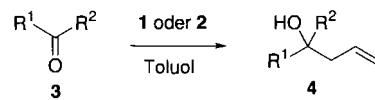
1,8-Bis(allylstannylnaphthalinderivate als neutrale Allylierungsreagentien: Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit als Folge einer durch Chelatisierung erzeugten Lewis-Acidität**

Naoki Asao, Pingli Liu und Keiji Maruoka*

Die Allylierung von Aldehyden und Ketonen mit Trialkylallylstannanen, die zu Homoallylalkoholen führt, ist eine der bedeutendsten C-C-Verknüpfungsreaktionen in der organischen Synthese, und daher sind viele Verfahrensvarianten ausgearbeitet worden.^[1] Bei den meisten werden Lewis-Säuren effizient als Aktivierungsmittel unter milden Reaktionsbedingungen verwendet, da nichtkatalysierte Allylierungen entweder gar nicht oder sogar bei höheren Temperaturen nur sehr langsam ablaufen.^[2] Auch Brønsted-Säuren und das basische Bu_4NF sind als Aktivierungsmittel verwendbar.^[3, 4] Durch Hochdruck oder photochemisch können Allylierungen auch unter neutralen Bedingungen ausgelöst werden.^[5, 6] Wir berichten hier über eine neue Art der nichtkatalysierten Allylierung von Aldehyden und Ketonen unter Verwendung von 1,8-Bis(allylstannylnaphthalinderivaten **1**, die auf einer durch Chelatisierung gemäß **A** erzeugten Lewis-Acidität neutraler, zweizähniger Organozinnreagentien beruht.^[7, 8]



Das benötigte Dibutylstannyllderivat **1a** kann durch Umsetzen von 1,8-Diodinaphthalin^[9] mit BuLi (2 Äquiv.), Dibutylzinnchlorid (2 Äquiv.) und Allylmagnesiumbromid (2.2 Äquiv.) in ca. 55 % Ausbeute hergestellt werden. Das Monostannylanalogon **2** wurde analog zu **1a** ausgehend von 1-Bromnaphthalin synthetisiert. Die Reaktion zwischen **2** und 5 Äquiv. Cyclohexanon **3**, $\text{R}^1, \text{R}^2 = -(\text{CH}_2)_5-$, verlief sehr langsam und er gab 1-Allylcyclohexanol **4**, $\text{R}^1, \text{R}^2 = -(\text{CH}_2)_5-$, in nur 4 %



Ausbeute. Im Gegensatz dazu konnte unter ähnlichen Bedingungen mit dem Bis(allylstannylnaphthalinderivat **1a** das Allylierungsprodukt in 80 % Ausbeute erhalten werden (siehe Tabelle 1, Nr. 1). Diese Geschwindigkeitserhöhung kann der latenten

[*] Prof. K. Maruoka, Dr. N. Asao, Dr. P. Liu
Department of Chemistry, Graduate School of Science
Hokkaido University, Sapporo, 060 (Japan)
Telefax: Int. +11/746-2557

[**] Diese Arbeit wurde durch ein Inoue-Stipendium, die Asahi Glass Foundation, die Akiyama Foundation, die Ogasawara Foundation for the Promotion of Science and Engineering und das japanische Ministerium für Erziehung, Wissenschaft, Sport und Kultur (Grant-in-Aid for Scientific Research) unterstützt.