

dichten auf (15.6, 17.0 bzw. 16.3; zum Vergleich RTE und reiner Sodalith (SOD) 17.4). Bei dieser Synthesemethode, die auf der Anwesenheit von F⁻-Ionen basiert und zuerst von Flanigen und Patton verwendet und von anderen^[1] weiterentwickelt wurde, arbeitet man bei vergleichsweise niedrigen Temperaturen (unter 175 °C, typischerweise ≤ 150 °C) und niedrigen F⁻/SiO₂- und H₂O/SiO₂-Verhältnissen (typischerweise ca. 0.5 bzw. ≤ 15). Diese Methode scheint vielversprechend für die Synthese reiner Silicatpolymorphe mit großen Porenöffnungen zu sein.

Experimentelles

Synthese: Rein silicatisches ITQ-3 wurde unter Verwendung von 1,3,3,6-Pentamethyl-6-azoniabicyclo[3.2.1]octan (C₁₂H₂₄N⁺) als strukturdirektierendem Reagens durchgeführt. Dieses Kation entstand bei der Reaktion des entsprechenden Amins mit CH₃I im Überschuß und wurde nach dem Anionenaustausch von Iodid gegen Hydroxid mit Hydroxid als Gegenion verwendet. Die Hydrothermalreaktion (nichtrostende Stahlautoklaven mit Teflonleitungen, 150 °C, Rotation (60 min⁻¹), 19 Tage, pH = 7.5, Gelzusammensetzung: SiO₂:0.5 C₁₂H₂₄NH⁺:0.5 HF:7.7 H₂O) führte zu einem weißen, hochkristallinen Feststoff (20.9 g pro 100 g Reaktionsmischung, Ausbeute an Silicat ca. 90%). Die chemische Analyse von nichtcalciniertem ITQ-3 ergab, daß kein Aluminium vorhanden war und daß das organische Templat-Kation unzersetzt in den Poren vorhanden ist (Elementaranalyse: gef. C 12.48, H 2.05, N 1.20, F 1.50%; ber. für die ideale Elementarzellenzusammensetzung (C₁₂H₂₄NF)₄(SiO₂)₆₄: C 12.40, H 2.08, N 1.20, F 1.63%). Das ¹³C-CPMAS-NMR-Spektrum von nichtcalciniertem ITQ-3 weist ebenfalls darauf hin, daß das organische Kation unzersetzt vorliegt. Nach dem Calcinieren bei 580 °C enthält das Material keine organischen Bestandteile mehr.

Strukturbestimmung: Ein Röntgenpulverdiagramm wurde bei Raumtemperatur zwischen 3 und 66° (2θ) in 12 h an der Strahllinie 9.1 des Daresbury-Synchrotrons mit Röntgenstrahlung der Wellenlänge 1.2513(2) Å aufgenommen. Es wurden keine besonderen Maßnahmen getroffen, um alles Wasser aus der Probe zu entfernen, die sich in einer Silica-Glaskapillare (Durchmesser 0.7 mm) befand. Dieselbe Probe wurde zum Aufnehmen eines Röntgenpulverdiagramms auf einem STOE-Pulverdiffraktometer im Transmissionsmodus verwendet (monochromatisierte Cu_{Kα1}-Strahlung der Wellenlänge 1.54056 Å). In diesem Fall wurde die Probe als Preßling zwischen dünnen Mylar-Schichten verwendet.

Die Verfeinerung des Strukturmodells wurde mit der Rietveld-Methode unter Verwendung des GSAS-Programmpaket [12] durchgeführt, wobei Bindungslängen und -winkel eingeschränkt wurden (näheres siehe Haupttext). Bei der abschließenden Anpassung wurde das Profil von 11 bis 66° (2θ) verwendet. Die endgültige Verfeinerung mit 59 Variablen und 57 Beschränkungen ergab R_{wp}- und R-Werte von 0.086 bzw. 0.062. Die Durchschnittswerte und Standardabweichungen der Si-O-Bindungslängen betrugen 1.60(4) Å und die der O-Si-O-Winkel 109.4(3.5)°. Die nach der letzten Verfeinerung erhaltenen Atomkoordinaten sind in Tabelle 1 aufgeführt. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter der Hinterlegungsnummer CSD-407793 angefordert werden.

Tabelle 1. Atomkoordinaten von ITQ-3 ([SiO₂]₆₄, orthorhombisch, Cmc₂m, a = 20.622(1), b = 9.7242(4), c = 19.623(2) Å), Standardabweichungen in Klammern.

Atom	x	y	z
Si(1)	0.32018(35)	-0.0430(10)	0.17011(35)
Si(2)	0.07561(30)	0.4067(10)	0.0561(5)
Si(3)	0.2641(5)	0.2255(10)	0.1121(5)
Si(4)	0.15302(35)	0.1551(10)	0.0036(5)
O(5)	0.3427(10)	-0.0581(20)	0.25
O(6)	0.2675(5)	-0.1485(15)	0.1491(10)
O(7)	0.0996(10)	0.5	0.0
O(8)	0.0978(5)	0.2516(10)	0.0287(10)
O(9)	0.0	0.4105(20)	0.0718(10)
O(10)	0.2148(5)	0.1587(15)	0.0569(10)
O(11)	0.3870(5)	-0.0628(15)	0.1288(5)
O(12)	0.2913(10)	0.1093(10)	0.1625(10)
O(13)	0.3275(5)	0.2871(15)	0.0695(5)
O(14)	0.1308(10)	0.0	0.0

Eingegangen am 18. Juni 1997 [Z 10567]

Stichwörter: Heterogene Katalyse • Mikroporosität • Silicium • Strukturaufklärung • Zeolithe

- a) A. F. Wells, *Structural Inorganic Chemistry*, 5th Ed., Clarendon Press, Oxford, **1984**, S. 1004–1008; b) G. Miehe, H. Graetsch, *Eur. J. Mineral.* **1992**, *4*, 693–706.
- a) H. Gies, B. Marler, *Zeolites* **1992**, *12*, 42–49; b) M. M. Helmkamp, M. E. Davis, *Annu. Rev. Mater. Sci.* **1995**, *25*, 161–192.
- E. M. Flanigen, in *Zeolites: Science and Technology* (Hrsg.: F. R. Ribeiro, A. E. Rodrigues, L. D. Rollmann, C. Naccache) (NATO ASI Ser. Ser. E, **1984**, *80*, 3–34).
- a) H. Gies, *Z. Kristallogr.* **1986**, *175*, 93–104; b) B. Marler, A. Grünwald-Lüke, H. Gies, *Zeolites* **1995**, *15*, 388–399.
- W. M. Meier, D. H. Olson, C. Baerlocher, *Atlas of Zeolite Structure Types*, 4th Ed., Elsevier, London, **1996**.
- L. A. Villaescusa, M. A. Cambor, A. Corma, (ITQ) ES-B P9701229, **1997**.
- M. A. Cambor, A. Corma, S. Valencia, *Chem. Commun.* **1996**, 2365–2366.
- S. Vortmann, B. Marler, H. Gies, P. Daniels, *Microporous Mater.* **1995**, *4*, 111–121.
- P. A. Wright, J. M. Thomas, G. R. Millward, S. Ramdas, S. A. Bari, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1985**, 1117–1119.
- a) M. A. Cambor, A. Corma, L. A. Villaescusa, *Chem. Commun.* **1997**, 759–760; b) P. A. Barrett, M. A. Cambor, A. Corma, R. H. Jones, L. A. Villaescusa, *Chem. Mater.* **1997**, *9*, 1713–1715.
- a) E. M. Flanigen, R. L. Patton (Union Carbide), US-A 4073865, **1978**; b) J. L. Guth, H. Kessler, P. Caullet, J. Hazm, A. Merrouche, J. Patarin, *Proc. 9th Int. Zeolite Conf.* (Hrsg.: R. von Ballmoos, J. B. Higgins, M. M. J. Treacy), Butterworth-Heinemann, London, **1993**, 215–222.
- A. C. Larson, R. B. von Dreele, *Generalised Crystal Structure Analysis System*, Los Alamos National Laboratory, USA, **1988**.

1,5,7-Triazabicyclo[4.4.0]dec-5-en in MCM-41: ein stark basischer, poröser Katalysator**

Yarlagadda V. Subba Rao, Dirk E. De Vos und Pierre A. Jacobs*

Basische heterogene Katalysatoren sind weit seltener als saure; insbesondere fein verteilte oder poröse Materialien sind in der basischen Katalyse kaum bekannt.^[1] Zeolithen oder mesoporösen Molekularsieben kann durch Ionenaustausch oder Imprägnierung mit Cs⁺ ein basischer Charakter verliehen werden. Die resultierenden katalytischen Zentren sind jedoch nur schwach basisch und eignen sich nur zur Katalyse einiger weniger organischer Synthesen.^[2] Ebenfalls nur geringe Basizität weisen Alumophosphat-Nitrid-Katalysatoren auf, die bei Knoevenagel-Additionen eingesetzt wurden.^[3] Alternativ dazu wurden hochreaktive Zentren, wie Natrium-Cluster, in Zeolithe eingebracht. Zwar katalysieren diese Materialien auch schwierige Reaktionen, wie Seitenkettenalkylierungen, doch werden sie leicht durch CO₂ und Wasser deaktiviert.^[4] Diese Beispiele betonen den Bedarf an stark basischen, robusten Katalysatoren und das große Interesse an deren Design.^[5–7]

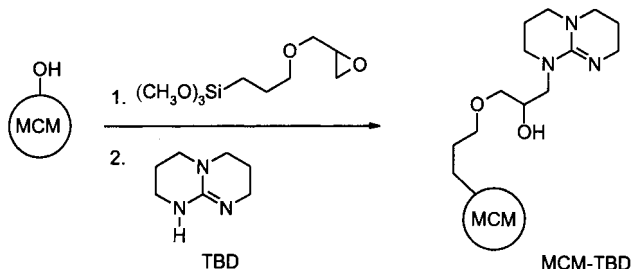
Ein anorganisches Grundgerüst erleichtert die Handhabung eines Katalysators; klassische Oxide neigen allerdings zur Freisetzung von Hydroxid-Ionen in die flüssige Phase. In diesem Beitrag stellen wir einen neuartigen, stark basischen heterogenen Katalysator vor, bei dem eine Guanidinbase mit einem mesoporösen Siliciumdioxid (MCM-41) kovalent verknüpft ist. Dieses Material ist bereits unter bemerkenswert milden Bedingungen, z. B. denen von Michael-Additionen, katalytisch wirksam. Der Vergleich mit nicht-porösen Kata-

[*] Prof. Dr. P. A. Jacobs, Dr. Y. V. Subba Rao, Dr. D. E. De Vos
Center for Surface Science and Catalysis, K. U. Leuven
Kardinaal Mercierlaan 92, B-3001 Heverlee (Belgien)
Telefax: Int. +16/321998
E-mail: pierre.jacobs@agr.kuleuven.ac.be

[**] Diese Arbeit wurde durch die Belgische Regierung im Rahmen eines I.U.A.P.-Projektes gefördert. Y. V. S. R. und D. D. V. danken der K. U. Leuven und FWO (Belgien) für Postdoc-Stipendien.

lysatoren zeigt, daß die Selektivität durch die Porenstruktur des Wirtes beeinflusst wird. Die Aktivität des neuen Katalysators wird an Michael-Additionen, Robinson-Anellierungen, Knoevenagel-Kondensationen und nucleophilen Epoxidierungen demonstriert.

1,5,7-Triazabicyclo[4.4.0]dec-5-en (TBD, Schema 1) ist der Prototyp einer Gruppe starker Guanidinbasen, die als stöchiometrische Reagentien oder Katalysatoren eingesetzt wer-



Schema 1.

den. Der pK_B -Wert dieser Basen beträgt ca. 25, was für eine definierte starke Basizität spricht.^[8] TBD hat eine NH-Gruppe, über die es durch nucleophilen Angriff auf ein immobilisiertes Elektrophil fixiert werden kann. Die traditionelle Vorgehensweise bedient sich der Substitution einer Chlor- oder Brompropylgruppe durch das Amin. Hierzu sind jedoch aggressive Bedingungen erforderlich, und die dabei freigesetzten Säuren (HCl, HBr) vergiften die basischen Zentren. Eine Nebenreaktion führt außerdem zur Quartärisierung desamins.^[5,6] Daher wurde als Strategie der Anbindung des katalytisch aktiven Moleküls an den Träger eine Oberflächen-Glycidierung verfolgt, die von uns bereits zur Immobilisierung eines Azacycloalkan-Katalysators für Epoxidierungen eingesetzt worden war.^[9] Zunächst wurde der MCM-41-Träger nach der bekannten Flüssigkristalltemplat-Synthese hergestellt.^[10] Im zweiten Schritt wird die innere Oberfläche des mesoporösen Wirtes mit Oxirangruppen überzogen, indem die SiOH-Gruppen der Poren mit 3-Trimethoxysilylpropoxymethyloxiran umgesetzt werden. Die abschließende Reaktion von TBD mit dem Träger erfolgt unter sehr milden Bedingungen und ohne Bildung von Nebenprodukten (Schema 1). Das Produkt MCM-TBD wurde durch IR- und NMR-Spektroskopie sowie durch thermogravimetrische Analysen charakterisiert. So zeigt das Magic-Angle-Spinning-Festkörper-NMR-Spektrum, daß der Oxiraning im Silan-Kopplungsreagens während der Reaktion mit den Oberflächen-Hydroxygruppen intakt bleibt. Die Untersuchung der Stickstoff-Adsorptionsisotherme ergab, daß sich das Porenvolumen mit einem Radius kleiner als 2 nm durch die Verankerung der TBD-Einheiten deutlich von 1.62 mL N_2 STP (STP = Standardtemperatur und -druck) auf 1.2 mL pro Gramm verringert. Es wurde auch eine Verkleinerung des durchschnittlichen Porendurchmessers beobachtet. Dies wird als Beleg für die Anbindung der katalytischen Zentren an die innere Oberfläche des Wirtes gewertet und führt zu einer starken räumlichen Einschränkung für organische Reaktionen in den Poren nach deren Oberflächenmodifikation.

Das MCM-TBD-Material dient zur Katalyse von Michael-Reaktionen (Schema 2). Wichtig ist, daß nur die gewünschte 1,4-Addition beschleunigt wird; Nebenreaktionen wie andere Kondensationen, Dimerisierungen oder Umlagerungen sollten vermieden werden. Ausgewählte Ergebnisse sind in Tabelle 1 aufgeführt. Herausragende Selektivitäten wurden

Tabelle 1. MCM-TBD als Katalysator für Michael-Reaktionen von Ethylcyanacetat (ECA) und Diethylmalonat (DEM) [a].

Nr.	Donor	Acceptor	T [K]	t [h]	Ausb. [%] [b]
1	ECA	Methylvinylketon	338	0.5	98 (81) [c]
2	DEM	Methylvinylketon	338	0.5	34 (1) [c]
3	ECA	Acrolein	313	0.5	100 (55) [c]
4	DEM	Acrolein	313	0.5	100 (53) [d]
5	ECA	Cyclopentenon	353	0.5	52
6	ECA	Cyclohexenon	353	2	65 (5) [e]
7	ECA	Acrylnitril	338	1	84 (72) [c]
8	ECA	Ethylacrylat	338	1	75 (74) [c]
9	DEM	Ethylacrylat	338	5	49 (5) [c]
10	DEM	Cyclohexenon	353	60	2.7
11	DEM	Cyclohexenon	353	60	15
12	DEM	Methylvinylketon	338	0.5	7

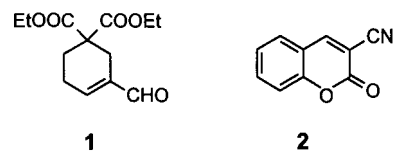
[a] Bedingungen: 1 mmol Donor, 1 mmol Acceptor, 20 mg Katalysator (MCM-TBD bei Nr. 1–10 und TBD-modifiziertes amorphes SiO_2 bei Nr. 11 und 12), 2 mL CH_3CN unter N_2 . [b] Die Ausbeuten beziehen sich auf den Michael-Acceptor. [c] Molare Ausbeute des Diadditionsproduktes in Klammern. [d] Cyclisiertes Produkt 1. [e] Knoevenagel-Addukt.



Schema 2.

für die Umsetzung typischer Michael-Donatoren mit Enonen beobachtet. Zum Beispiel beträgt die Ausbeute des 1,4-Produktes bei der Umsetzung von Ethylcyanacetat mit Cyclopentenon 52% bei einer Selektivität von 100% (Schema 2).

Die wohldefinierte starke Basizität des MCM-TBD-Katalysators gewährleistet optimale Selektivitäten für die meisten untersuchten Reaktionen. Nicht nur durch CN-Gruppen stark aktivierte Donatoren, sondern auch weniger azide Verbindungen wie Diethylmalonat können erfolgreich umgesetzt werden. Acrolein reagiert mit Diethylmalonat über eine doppelte Michael-Addition unter Ringschluß zum Produkt 1. Die Bevorzugung der einfachen oder der doppelten Addition kann durch Stöchiometrie, Reaktionszeit und -temperatur gesteuert werden. Die bekannten Cs^+ -MCM-41-Materialien katalysieren Michael-Reaktionen nur unter sehr drastischen Bedingungen (hohe Konzentrationen, 24 h, 428 K).^[2b] Die MCM-TBD-katalysierte Reaktion verläuft hingegen unter milden Bedingungen (0.5–5 h, 293–353 K).



Die Cyclisierung zu 1 bei der Umsetzung von Acrolein mit Diethylmalonat beweist die Eignung des Katalysators für die Aldol-Kondensation, den zweiten Schritt der Robinson-Anellierung. Reaktionen von Indandion oder Cyclohexan-1,3-dion mit Methylvinylketon haben dies bestätigt, da sowohl Primäraddukt als auch Anellierungsprodukte erhalten wurden.

In den meisten Fällen wird die Reaktivität von der Elektronenverteilung im Molekül bestimmt. Die Reihung für Acceptoren bei Michael-Additionen ist normalerweise Cyclopentenon \approx Cyclohexenon < Acrylnitril < Ethylacrylat

≈ Methylvinylketon < Acrolein. Beim Studium der MCM-TBD-katalysierten Reaktionen wurden jedoch Abweichungen von dieser Reaktivitätsfolge, insbesondere bei der Bildung großer Michael-Addukte, beobachtet. Dies ist besonders im Vergleich der Katalysatorträger MCM und amorphes Siliciumdioxid deutlich (Tabelle 1, Nr. 11–12). TBD wurde auf beiden Materialien in gleicher Weise verankert. Reaktivitätsunterschiede können daher direkt auf den sterischen Einfluß der Wirtstrukturen zurückgeführt werden. MCM-TBD zeigt in den meisten Fällen bessere katalytische Aktivität (z. B. Diethylmalonat und Methylvinylketon, Nr. 2 und 12), was auf eine höhere Oberflächendichte von katalytischen Zentren zurückzuführen ist. Umgekehrtes Verhalten wurde jedoch für die Reaktion von Cyclohexanon und Diethylmalonat beobachtet (Nr. 10 und 11). Die Größe des Adduktes und die reduzierte Porengröße des modifizierten MCM-Gerüsts deuten stark auf eine Formselektivität für den Übergangszustand hin.

Während Michael-Reaktionen stark basische Bedingungen erfordern, verlaufen Knoevenagel-Kondensationen aromatischer Aldehyde wesentlich leichter. Mit MCM-TBD konnten bereits bei Raumtemperatur sehr gute Erfolge erzielt werden (Tabelle 2). Die Selektivität ist exzellent (gewöhnlich über 90%), und es wurden nahezu quantitative Ausbeuten er-

Tabelle 2. Knoevenagel-Kondensationen mit MCM-TBD [a].

Donor	Acceptor	Ausb. [%] [b]
Ethylcyanacetat	PhCHO	54
	PhCHO	41 [c]
	<i>p</i> -NO ₂ -PhCHO	95
	<i>p</i> -CH ₃ O-PhCHO	9
Malononitril	PhCHO	95
	<i>p</i> -NO ₂ -PhCHO	98
	<i>p</i> -CH ₃ O-PhCHO	48

[a] Bedingungen: 1 mmol Donor, 1 mmol Acceptor, 5 mg Katalysator, 2 mL Toluol, 1–2 h, 343 K, N₂-Atmosphäre. [b] Die Ausbeuten beziehen sich auf die Aldehyde. [c] 24 h, 293 K.

reicht. Bei der Reaktion von Salicylaldehyd mit Ethylcyanacetat führte eine auf die 1,2-Addition folgende intramolekulare Veresterung zu 3-Cyancoumarin **2** mit einer Ausbeute von 58%. Die bemerkenswerte Stabilität der katalytischen Aktivität kann wahrscheinlich darauf zurückgeführt werden, daß das verankerte TBD als tertiäres Amin vorliegt. So wird die Bildung von Schiff-Basen vermieden, die beim Einsatz immobilisierter primärer und sekundärer Amine kaum zu umgehen ist.^[6]

Selbst bei der Epoxidierung mit H₂O₂ weist MCM-TBD noch basische Eigenschaften auf. Ein heterogener Katalysator für nucleophile Epoxidierungen, z. B. von Alkenonen, soll H₂O₂, das deutlich azider als Wasser ist, selektiv deprotonieren. Im Falle von MCM-TBD bildet das HOO⁻-Ion ein hydrophobes Ionenpaar mit dem protonierten Katalysator. Die lipophilen Eigenschaften von MCM-TBD bedingen eine bevorzugte Adsorption des Olefins, das über eine 1,4-Additions-Zwischenstufe abreagiert. Während die Ausbeuten für Alkenale durch die Bildung von Acetalen verringert werden können, werden besonders Alkenone hochselektiv und leicht epoxidiert (Tabelle 3). Auf diese Weise dient der Einsatz des heterogenen Katalysators MCM-TBD der Vermeidung von Basen in flüssiger Phase und erleichtert die Aufarbeitung des Produktes.

Tabelle 3. Epoxidierungen mit MCM-TBD [a].

Substrat	TON	S [%]
Methylvinylketon	109	63 [b]
Cyclopentenon	183	> 95
Cyclohexanon	80	89
<i>trans</i> -2-Hexenal	195	31 [c]

[a] Bedingungen: 1 mmol Substrat, 2 mmol H₂O₂, 5 mg Katalysator, 1 mL Methanol, 273 K, 1–2 h. Wechselzahlen (turnover numbers, TON) wurden als mol Produkt pro mol immobilisiertes TBD berechnet. Selektivitäten *S* wurden auf Enon und Enal bezogen. [b] Rückstand: Dimer des Methylvinylketons. [c] Rückstand: (Hemi)Acetal.

Unsere Ergebnisse zeigen die Möglichkeit, starke, nicht hydroxidische Basizität durch kovalente Bindung aktiver Zentren auf MCM-Trägern zu erzeugen. Die mechanische Stabilität des anorganischen Gerüsts gewährleistet die leichte Trennung von Katalysator und flüssiger Phase, was bei organischen Polymeren als Trägermaterial ein Problem ist.^[5] Die Modifizierung von MCM-41 zum MCM-TBD ist leicht durchzuführen und einfacher als In-situ-Synthesen.^[7] Der hier vorgestellte Katalysatortyp verspricht vielseitige Einsatzbereiche, da die Vielzahl erhältlicher Guanidinbasen die genaue Anpassung des Katalysators an spezifische Reaktionsbedingungen ermöglichen sollte.

Experimentelles

Aluminiumfreies MCM-41 wurde nach der Methode von Beck et al. [10] hergestellt. Das Templat wurde durch Calzinierung entfernt. Nach der Trocknung im Vakuum wurden 3 g des Trägers mit 4.5 mmol 3-Trimethoxysilylpropoxymethoxyiran in Toluol zur Reaktion gebracht (Rückfluß, 24 h). IR-Spektroskopie zeigt die nahezu vollständige Umsetzung der Oberflächensilanolgruppen. 1 g des glycidylierten MCM-41 wurde mit 2.2 mmol TBD in 15 mL Toluol versetzt (298 K, 10 h). Überschüssiges TBD wurde durch gründliche Soxhlet-Extraktion mit Dichlormethan entfernt. Der resultierende MCM-TBD-Katalysator wurde unter Vakuum gelagert. Eine thermogravimetrische Analyse ergab einen Stickstoffgehalt von 1.05 mmol pro Gramm, entsprechend 0.35 mmol TBD pro Gramm.

Typische Michael-Additionen erfolgten durch Zugabe von je 1 mmol Donor und Acceptor in 2 mL CH₃CN zu 20 mg Katalysator in einem Schlenk-Rohr unter Stickstoff. Die Reaktionen wurden gaschromatographisch verfolgt. Die Produktidentifikation erfolgte durch GC-MS und NMR-Spektroskopie.

Eingegangen am 17. Juni 1997 [Z 10563]

Stichwörter: Basizität • C-C-Verknüpfungen • Heterogene Katalyse • MCM-41 • Mesoporosität

- [1] H. Hattori, *Chem. Rev.* **1995**, 95, 537.
- [2] a) A. Corma, R. M. Martín-Aranda, *J. Catal.* **1991**, 130, 130; b) K. R. Kloetstra, H. van Bekkum, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 1005.
- [3] M. J. Climent, A. Corma, V. Fornes, A. Frau, R. Guil-Lopez, S. Iborra, J. Primo, *J. Catal.* **1996**, 163, 392.
- [4] L. Martens, P. Grobet, P. A. Jacobs, *Nature* **1985**, 315, 568.
- [5] U. Schuchardt, R. M. Vargas, G. Gelbard, *J. Mol. Catal. A* **1996**, 109, 37.
- [6] A. Cauvel, G. Renard, D. Brunel, *J. Org. Chem.* **1997**, 62, 749.
- [7] R. Sercheli, A. Ferreira, M. Guerreiro, R. Vargas, R. Sheldon, U. Schuchardt, *Tetrahedron Lett.* **1997**, 38, 1325.
- [8] R. Schwesinger, J. Willaredt, H. Schlemper, M. Keller, D. Schmitt, H. Fritz, *Chem. Ber.* **1994**, 127, 2435.
- [9] Y. V. Subba Rao, D. E. De Vos, P. A. Jacobs, *Chem. Commun.* **1997**, 355.
- [10] J. S. Beck, J. S. Vartuli, W. Roth, M. Leonowicz, C. Kresge, K. Schmitt, C. Chu, D. Olson, E. Sheppard, S. McCullen, J. Higgins, J. Schlenker, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 10834.