

Tabelle 2. Cu^I-vermittelte Reaktionen bicyclischer sekundärer Diorganozinkreagentien mit Elektrophilen.

Nr.	Alken	EX ^[a]	Produkt	<i>dr</i> _(1,2) ^[b]	<i>dr</i> _(2,3) ^[b]	Ausb. [%] ^[c]
1		A		97:3	>98:2	65
2		B		97:3	>99:<1	42
3		C		97:3	94:6	59
4		A		87:13	99:1	65
5		B		87:13	>99:<1	43
6		C		87:13	96:4	62
7		A		96:4	98:2	59
8		B		96:4	>99:<1	41
9		C		96:4	94:6	61

[a] A = Allylbromid, B = Bromotrimethylsilylacetylen, C = Propionylchlorid. [b] Das Diastereomerenverhältnis (*dr*) wurde durch GC- und NMR-Analysen der Rohprodukte bestimmt. [c] Ausbeute bezogen auf eingesetztes Alken.

- [6] C. Darcel, F. Flachsmann, P. Knochel, *Chem. Commun.* **1998**, 205–206.
- [7] a) A. Boudier, F. Flachsmann, P. Knochel, *Synlett* **1998**, 1438–1440; b) A. Boudier, P. Knochel, *Tetrahedron Lett.* **1999**, 40, 687–690.
- [8] a) F. Langer, L. Schwink, A. Devasagayaraj, P.-Y. Chavant, P. Knochel, *J. Org. Chem.* **1996**, 61, 8229–8243; b) L. Micouin, P. Knochel, *Synlett* **1997**, 327–328.
- [9] a) D. A. Evans, J. Bartoli, T. Godel, *Tetrahedron Lett.* **1982**, 23, 4577–4580; b) D. H. Birtwistle, J. M. Brown, M. W. Foxton, *Tetrahedron Lett.* **1986**, 27, 4367–4370; c) G. Schmid, T. Fukuyama, K. Akasaka, Y. Kishi, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, 101, 259–260; d) W. C. Still, J. C. Barrish, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 2487–2489; e) S. S. Bhagwat, P. R. Hamann, W. C. Still, *Tetrahedron Lett.* **1985**, 26, 1955–1958.
- [10] I. Klement, P. Knochel, *Synlett* **1996**, 1004–1006.
- [11] Et₂BH wird durch Mischen von BH₃·Me₂S (1 Äquiv.) mit Et₃B (2 Äquiv., RT, 4 d) erhalten; siehe auch Lit. [8].
- [12] P. Knochel, M. C. P. Yeh, S. C. Berk, J. Talbert, *J. Org. Chem.* **1988**, 53, 2390–2392.
- [13] M. C. P. Yeh, P. Knochel, *Tetrahedron Lett.* **1989**, 30, 4799–4802.
- [14] Zur radikalischen C-C-Bindungsbildung über Organoborane siehe: C. Ollivier, P. Renaud, *Chem. Eur. J.* **1999**, 5, 1468–1473.
- [15] 2D-COSY- und NOESY-NMR-Experimente wurden zur Bestimmung der relativen Konfiguration von **1**, **8** und **11–13** durchgeführt. Die monocyclischen geschützten Allylalkohole **1** und **8** wurden hierzu zuerst in bicyclische Acetale umgewandelt (Hydroborierung, Oxidation, *p*-Toluolsulfinsäure-katalysierte Acetalisierung).
- [16] S. A. Bal, A. Marfat, P. Helquist, *J. Org. Chem.* **1982**, 47, 5045–5050.
- [17] T. Hiyama, M. Shinoda, H. Saimoto, H. Nozaki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1981**, 54, 2747–2758.
- [18] J.-L. Luche, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, 100, 2226–2227.
- [19] D. Askin, R. P. Volante, R. A. Reamer, K. M. Ryan, I. Shinkai, *Tetrahedron Lett.* **1988**, 29, 277–280.

Design eines heterogenen Katalysators für die Herstellung von Adipinsäure durch aerobe Oxidation von Cyclohexan**

Markus Dugal, Gopinathan Sankar, Robert Raja und John Meurig Thomas*

Professor Helmut Knözinger zum 65. Geburtstag gewidmet

Adipinsäure ist ein wichtiger Baustein für eine Reihe kommerziell nutzbarer Produkte wie Polyamide (Nylon 6.6) und Urethane.^[1] Zurzeit wird sie hauptsächlich in einem zweistufigen Prozess produziert, der auf der Salpetersäure-Oxidation von Cyclohexanon und Cyclohexanol beruht. Letztere werden dabei unter Verwendung homogener (Co-

[*] Prof. Dr. Sir J. M. Thomas, Dr. M. Dugal, Dr. G. Sankar, Dr. R. Raja
The Royal Institution of Great Britain
Davy Faraday Research Laboratories
21 Albemarle Street, London W1X 4BS (Großbritannien)
Fax: (+44) 171-629-3569
E-mail: jmt@ri.ac.uk

[**] Diese Arbeit wurde durch Fördermittel des EPSRC an JMT unterstützt. Wir danken dem CLRC für die Synchrotron-Messzeit und die Erlaubnis zur Nutzung anderer Einrichtungen des Daresbury Laboratory.

balt-)katalysatoren, zumeist in Kombination mit Promotoren oder Peroxiden, aus Cyclohexan erhalten.^[2-4] Auch alternative Synthesewege sind entwickelt worden, wie die einstufige Oxidation von Cyclohexan, entweder mit einem Alkylhydroperoxid und einem Katalysator aus Cobalsalzen^[5, 6] oder mit Disauerstoff und einem Cobaltacetat-Katalysator in Essigsäure.^[7] Neuere industrielle Synthesen bedienen sich unter anderem der homogenkatalytischen Hydrocarboxylierung^[8, 9] oder Carboalkoxylierung^[10] von Butadien. Für den Chemiker in der Forschung besteht die intellektuelle Herausforderung darin, eine Strategie für einen Einstufenprozess zur Herstellung von Adipinsäure aus Kohlenwasserstoffen zu entwickeln, der unter Verwendung eines maßgescheiderten heterogenen Katalysators mit Luft oder Disauerstoff als Oxidans abläuft. Solch ein Katalysator würde das Abtrennen und Recyclieren erleichtern und zugleich die Verwendung gefährlicher oder korrosiver Reagenzien vermeidbar machen. Hier berichten wir über Fortschritte in dieser Richtung. Der durch Eisen gerüstsubstituierte Molekularsiebkatalysator, den wir beschreiben, zeichnet sich durch eine hohe Leistungsfähigkeit in der direkten Niedrigtemperatur-Umsetzung von Cyclohexan zu Adipinsäure an Luft aus.

Ausgehend von unseren neueren Arbeiten zur selektiven aeroben Oxidation von Alkanen an ihren endständigen Positionen^[11] und insbesondere zur selektiven aeroben Umsetzung von Cyclohexan zu Cyclohexanol und Cyclohexanon unter Verwendung Übergangsmetallionen-substituierter, mikroporöser Alumophosphate (MAIPOs)^[12, 13] überlegten wir, dass es notwendig sei, eine Fe^{III}-substituierte MAIPO-Struktur mit signifikant kleineren Porenöffnungen als in FeAlPO-5 (7.3 Å Durchmesser) zu entwickeln. Auf diese Weise sollte eine Umgebung für die Cyclohexanoxidation geschaffen werden, die dem Cyclohexanmolekül wenig Platz bietet (siehe Abbildung 1), um dadurch die Selektivität der Reaktion zu modifizieren. Was wir uns hier zunutze machen, ist formselektive Katalyse^[14, 15] unter Verwendung eines sorgfältig entworfenen mikroporösen Festkörpers. In vorangegangenen Arbeiten haben wir gezeigt,^[16] dass die radikalische Oxidation von Kohlenwasserstoffen, die klein genug sind, in einen mikroporösen Katalysator einzudringen, stark lokalisiert abläuft, nämlich in der begrenzten Umgebung der katalytisch aktiven Zentren, d.h. der an den Innenwänden der Mikroporen befindlichen M^{III}-Ionen (M = Co, Mn, Fe). Dies führt zu einer „Produktformselektivität“ – nur Produkte mit passenden molekularen Dimensionen können einfach aus den Poren herausdiffundieren, während größere, die im Verlauf der Reaktion gebildet werden, im Innern verbleiben (wegen ihrer erheblich langsa-

meren Diffusion). Qualitativ können wir uns vorstellen, dass radikalische und molekulare Zwischenstufen (Cyclohexanol, Cyclohexanon, gebildet aus Cyclohexylhydroperoxid,^[13] oder 2-Hydroxycyclohexanon und 1,2-Cyclohexandion) in der unmittelbaren Umgebung des aktiven Zentrums gehalten werden, bis die Oxidation unter Bildung der beweglicheren (und erwünschten) linearen Produkte weiter voranschreitet.

Die Gerüststruktur des mikroporösen Katalysators, die wir für diese Zwecke angestrebt haben, ist das eindimensionale Kanalsystem von AlPO-31^[17] (Abbildung 1). Aufgrund der gewellten Innenwände ist der Poredurchmesser mit 5.4 Å kleiner als in AlPO-5,^[13, 17] wodurch die benötigte eingeengte Reaktionsumgebung entsteht.

Wie bei der Oxidation von *n*-Alkanen an den endständigen Positionen mit Hilfe Co^{III}- und Mn^{III}-substituierter AlPO-18-Katalysatoren^[11] und der Umsetzung von Cyclohexan zu Cyclohexanol an einem Fe^{III}AlPO-5-Katalysator^[13] sind auch hier im Gerüst isoliert vorliegende Übergangsmetallionen in der Oxidationsstufe III für die Katalyse essentiell. Wir haben daher eine einfache Methode entwickelt, mikroporöse Fe^{III}AlPO-31-Proben zu synthetisieren, in denen bis zu vier Atomprozent der Al^{III}-Gerüstionen durch Fe^{III}-Ionen ersetzt sind. Dabei sind alle diese aktiven Zentren an der inneren Oberfläche der Mikroporen für Cyclohexan zugänglich.

Aufbauend auf unseren früheren Erfahrungen mit quaternisierten Templat-Kationen (wie für die Synthese von DAF-1^[18]) und der Arbeit von Wright et al.,^[19] die mehrere Arten von polymeren Ammoniumsalz-Templaten dazu verwendeten, saure, Mg-substituierte Alumophosphate herzustellen

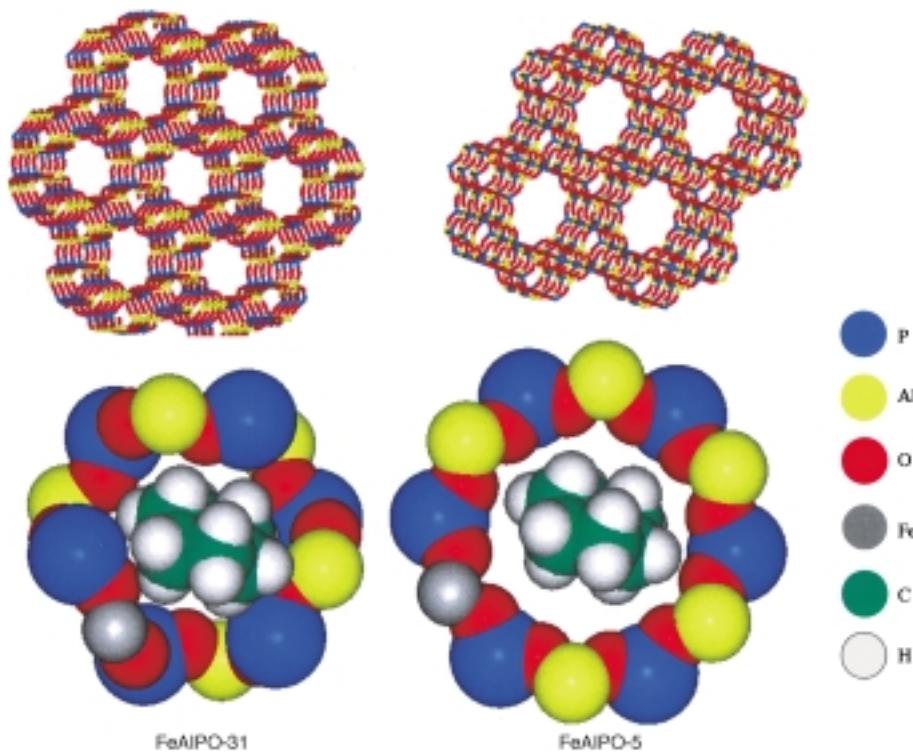
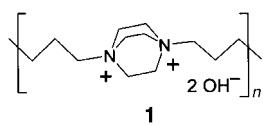


Abbildung 1. Oben: Seitenansichten der mikroporösen AlPO-31- und AlPO-5-Strukturen, in denen die eindimensionale Kanäle zu erkennen sind. Unten: Darstellung des Cyclohexanmoleküls in den unterschiedlich großen Poren von FeAlPO-31 (5.4 Å) und FeAlPO-5 (7.3 Å).



(u.a. AlPO-5, AlPO-31 und STA-1), wählten wir das Ammoniumsalz-Templat **1**, das die Bildung von MAIPO-31 stark begünstigt.^[20] Das Salz wurde durch eine

Reaktion vom Menshutkin-Typ aus 1,4-Diazabicyclo-[2.2.2]octan (DABCO) und 1,6-Dibromhexan, gefolgt vom Austausch des Bromid- gegen das Hydroxid-Gegenion hergestellt. Mit optimierten Literaturmethoden^[18, 22] (siehe Experimentelles) wurden hohe Ausbeuten und Produktreinheiten erreicht.

FeAlPO-31 wurde durch Hydrothermalsynthese (siehe Experimentelles) in phasenreiner Form erhalten. Das XRD-Spektrum der calcinierten Probe, das *in situ* aufgenommen wurde,^[23] ist im Wesentlichen identisch mit dem des Materials im Rohzustand, was die strukturelle Stabilität bei Entfernung des Templaats belegt (Abbildung 2). Aus der kombinierten XRD/XAS-Studie^[23] folgt trotz unverändertem Diffraktogramm (und damit erhaltener Gerüststruktur) ein deutlicher werdendes Vorkantenprofil und eine Abnahme des Fe-O-Abstands (von 1.94 auf 1.85 Å) im Verlauf der Calcination. Die Ähnlichkeit des intensiven Vorkantenprofils und des Fe-O-Abstands mit den entsprechenden Werten bei FePO₄ und Fe-substituiertem ZSM-5 zeigt, dass die eingebauten Eisenionen in der Oxidationsstufe III und tetraedrisch umgeben vorliegen.

Die katalytischen Leistungen von FeAlPO-31 und FeAlPO-5 sind in Abbildung 3 und Tabelle 1 verglichen. Die beiden Katalysatoren unterscheiden sich nicht nur signifikant in der Umsatzzahl (TON), sondern auch in den Produktselektivitäten: Mit FeAlPO-5 sind die Hauptprodukte Cyclohexanol und Cyclohexanon,^[31] während FeAlPO-31 hauptsächlich Adipinsäure neben geringeren Mengen anderer Oxidations- und Fragmentierungsprodukte bildet. Bei höheren Temperaturen ist im Fall von FeAlPO-31 keine signifikante Änderung des Gesamtumsatzes zu verzeichnen, wohl aber eine vermehrte Bildung von Teer und anderen Fragmentierungsprodukten (Bernstein- und Glutarsäure). Die Struktur der Katalysatoren bleibt, wie wir aus den vor und nach der katalytischen Reaktion identischen Röntgendiffraktogrammen schließen, unverändert. (Zudem gibt eine ICP-Analyse der Reaktionsmischung keinen Hinweis auf ein Herauslösen von Eisen aus dem Gerüst).

Die bemerkenswerte Tatsache, dass sich das Selektivitätsmuster von FeAlPO-31 so drastisch von dem von FeAlPO-5 unterscheidet, obgleich die Struktur ihrer aktiven Zentren identisch ist, ist nur durch den Unterschied in den Porendimensionen der beiden AIPO-Wirte zu erklären. Das Cyclohexanmolekül ist in FeAlPO-31 deutlich stärker eingeschränkt als in FeAlPO-5. Daher ist seine Diffusion und die der cyclischen Zwischenstufen der Oxidation im Innern des FeAlPO-31-Kanalsystems nur sehr eingeschränkt möglich, wodurch die Weiteroxidation der cyclischen Intermediate zu linearen Produkten wie Adipinsäure begünstigt wird.

Obgleich es viele Merkmale des neuen Katalysators FeAlPO-31 mit denen kommerzieller Katalysatoren, die in der Produktion von Adipinsäure verwendet werden, aufnehmen können, war es nicht das Hauptziel unserer Arbeit, einen neuen industriellen Prozess zu entwickeln. Vielmehr

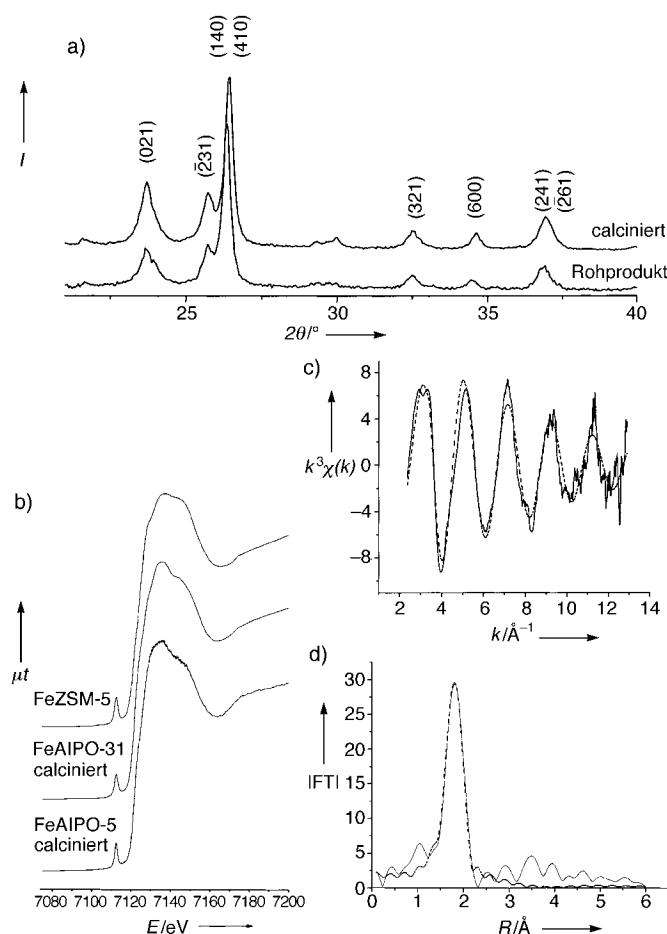


Abbildung 2. a) XRD-Spektren von FeAlPO-31 vor und nach dem Calcinen in Sauerstoff aufgenommen mit einer kombinierten XRD/XAS-Technik. b) XANES-Spektren von FeZSM-5 im Rohzustand^[13], von calciniertem FeAlPO-31 und von calciniertem FeAlPO-5^[13]. Man beachte die Ähnlichkeiten in den Vorkanten-Intensitäten. c) EXAFS- und d) zugehöriges Fourier-transformiertes Spektrum von calciniertem FeAlPO-31. Die durchgezogenen Linien repräsentieren die experimentellen und die gestrichelten die berechneten Daten. Aus dem EXAFS-Spektrum lässt sich die Fe-O-Koordinationszahl zu 3.85 ± 0.4 , der Fe-O-Abstand zu (1.85 ± 0.2) Å und der Debye-Waller-Faktor zu 0.0045 Å^2 ableiten. In (a) ist der Deutlichkeit halber nur ein kleiner Bereich von $2\theta = 22 - 40^\circ$ dargestellt. Es sei angemerkt, dass es nicht möglich ist, XRD-Daten unter ca. 11° aufzunehmen, da der INEL-Detektor einen Totraum aufweist und deshalb so positioniert werden sollte, dass die für die EXAFS-Untersuchung relevante transmittierte Intensität (I_t) nicht beeinflusst wird.

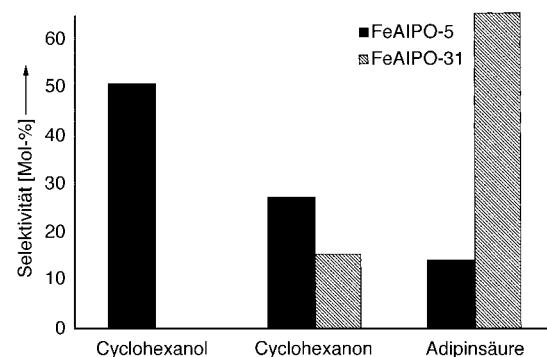


Abbildung 3. Vergleich der Produktselektivitäten (in Mol-%) der Katalysatoren FeAlPO-31 und FeAlPO-5 bei der aeroben Oxidation von Cyclohexan ($T = 373$ K) nach 24 h (nur die Hauptprodukte sind aufgeführt).

Tabelle 1. Vergleich des katalytischen Verhaltens von FeAlPO-31 und FeAlPO-5 bei der aeroben Oxidation von Cyclohexan.^[a]

Katalysator	<i>t</i> [h]	<i>T</i> [K]	Umsatz [Mol-%] ^[c]	TON ^[b]	Produktselektivität [Mol-%] ^[c, d]						
					A	B	C	D	E	F	G
FeAlPO-31	8	373	2.5	78	6.3	31.0	55.3	1.9	3.2	—	—
FeAlPO-31	24	373	6.6	211	—	15.3	65.0	5.9	7.7	—	—
FeAlPO-31	8	403	3.9	121	—	12.5	53.7	14.2	10.0	—	—
FeAlPO-31	24	403	7.7	239	—	6.8	31.3	24.7	11.3	—	—
FeAlPO-5	8	373	1.7	20	83.0	6.5	9.2	—	—	—	1.5
FeAlPO-5	24	373	5.3	62	50.5	27.0	14.1	—	—	6.3	—
FeAlPO-5	8	403	2.5	45	41.1	17.9	26.2	—	—	13.	—
FeAlPO-5	24	403	6.6	113	36.2	15.5	31.0	—	—	9.2	5.4
											2.7

[a] Bedingungen: ca. 50 g Cyclohexan, 0.75 g Katalysator, *p*(Luft) = 1.5 MPa. [b] TON = Mol Substrat, das pro Mol Metall (Fe) in der verwendeten Menge Katalysator (elementaranalytisch bestimmt: FeAlPO-31: 1.43 Gew.-% Fe, FeAlPO-5: 3.77 Gew.-% Fe) umgesetzt wurde. [c] Bestimmt mittels GC unter Verwendung von ca. 2.5 g Mesitylen als internem Standard. [d] Bezogen auf alle Produkte; Produktabkürzungen: A: Cyclohexanol, B: Cyclohexanon, C: Adipinsäure, D: Bernsteinsäure, E: Glutarsäure, F: Valeraldehyd, G: Valeriansäure, H: vermutlich CO₂, CO, Wasser und Spuren leichterer Olefine in der Gasphase, I: Teer.

sollte ein Design-Ansatz für die Entwicklung vieler anderer neuer Katalysatoren für die Überführung organischer Moleküle in kommerziell nutzbare Produkte unter umweltfreundlichen Bedingungen entwickelt werden.

Experimentelles

Synthese von **1**: Nach dem Lösen von DABCO (98%, Aldrich, 22.9 g, 0.2 mol) in Toluol (500 mL) wurde unter starkem Rühren langsam 1,6-Dibromhexan (96%, Aldrich, 50.7 g, 0.2 mol) zugegeben. Die Mischung wurde auf 105 °C erhitzt (Ölabdtemperatur) und 3 h gerührt, wobei ein voluminöser, weißer Niederschlag auftrat. Nach dem Abkühlen wurde das Bromidsalz des Templat^[19, 21] abfiltriert, mit Toluol (3 × 150 mL) und Pentan (3 × 150 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet (60.3 g weißes, hygroskopisches Pulver, Ausbeute 82%). Der Anionenaustausch wurde durch 3 h Röhren einer Lösung des Bromidsalzes in entionisiertem Wasser (0.45 g mL⁻¹) mit einem stark basischen Ionenaustauscherharz im Überschuss (Dowex SBR, Aldrich, 150 g pro 100 g Lösung) erreicht. Die Lösung der Hydroxidform **1**, die nach Filtration erhalten wurde, wurde direkt zur Alumophosphatsynthese verwendet.

Synthese von FeAlPO-31: Zu einer Lösung von Phosphorsäure (85%, Aldrich) in entionisiertem Wasser wurden Aluminiumhydroxidhydrat (Aldrich) und eine wässrige Lösung von Eisen(II)-acetat (95%, Aldrich) gegeben und die Mischung bis zur Homogenität gerührt. Dazu wurde eine wässrige Lösung von **1** langsam und unter heftigem Rühren gegeben, mit dem Ziel, ein Gel der empirischen Zusammensetzung 0.04FeO : 0.48Al₂O₃ : 0.5P₂O₅ : 0.8/n[C₁₂H₂₆N₂O₂]_n : 40H₂O (pH 7–8) zu erhalten. Das Gel wurde in einen Stahlautoklaven mit Teflonauskleidung überführt und bei 195 °C unter autogenem Druck 48 h erhitzt. Das feste Produkt wurde abfiltriert, mit entionisiertem Wasser gewaschen und an Luft getrocknet (90 °C). Das Rohprodukt wurde zuerst 1 h in Stickstoff und anschließend 10 h in trockenem Sauerstoff bei 550 °C calciniert.

In-situ-XRD/XAS-Messungen:^[23] Die kombinierten XRD/XAS-Messungen wurden an der Station 9.3 der Daresbury-Synchrotron-Strahlungsquelle durchgeführt, die bei 2 GeV und einer typischen Stromstärke von 130–250 mA operiert. Die Station ist mit einem Si(220)-Doppelkristall-Monochromator und Ionenkammern zur Messung der eingehenden (*I*₀) und ausgehenden Strahlungsintensität (*I*_f) ausgestattet. Für das In-situ-Experiment wurden 25 mg FeAlPO-31 in einer In-situ-Zelle bei 550 °C im O₂-Strom calciniert. Die Messungen wurden während der Temperaturerhöhung (5 K min⁻¹) und bei der Endtemperatur durchgeführt. Die Röntgendiffraktogramme wurden bei der Wellenlänge 1.8088 Å, unterhalb der Fe-K-Kante aufgenommen. Jedes XRD-Spektrum wurde 180 s lang aufgezeichnet und jedes XAS-Spektrum 380 s lang, was zusammen mit der Totzeit von 40 s eine Cycluszeit von 10 min ergab. Die Daten wurden unter Verwendung der Programme EXCALIB, EXBROOK und EXCURV98, die im Daresbury Laboratory verfügbar sind, analysiert.

- [1] D. D. Davis in *Ullmanns Encyclopaedia of Industrial Chemistry*, Vol. A1, VCH, Weinheim, **1985**, S. 269–276.
- [2] D. D. Davis, D. R. Kemp in *Kirk Othmer Encyclopaedia of Chemical Technology*, Vol. 1 (Hrsg.: J. I. Kroschwitz, M. Howe-Grant), 4. Aufl., Wiley, New York, **1991**, S. 466–493.
- [3] K. I. Zamaraev, *J. Mol. Catal.* **1993**, 82, 275.
- [4] M. T. Musser in *Ullmanns Encyclopaedia of Industrial Chemistry*, Vol. A8, VCH, Weinheim, **1985**, S. 217–226.
- [5] E. P. Talsi, V. D. Chinakov, V. P. Babenko, V. N. Sidelnikov, K. I. Zamaraev, *J. Mol. Catal.* **1993**, 81, 215–233.
- [6] T. Maschmeyer, R. Oldroyd, G. Sankar, J. M. Thomas, I. J. Shannon, J. A. Klepetko, A. F. Masters, J. K. Beattie, C. R. A. Catlow, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 1713–1716; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 1639–1642.
- [7] K. Tanaka, *Chem. Technol.* **1974**, 9, 555–559.
- [8] H. S. Bruner Jr. (DuPont), US-Pat. 5166421, **1992**.
- [9] N. von Kutepow (BASF), US-Pat. 3876695, **1975**.
- [10] R. Platz, R. Kummer, H. Schneider (BASF), US-Pat. 4258203, **1981**.
- [11] J. M. Thomas, R. Raja, G. Sankar, R. Bell, *Nature* **1999**, 398, 227.
- [12] G. Sankar, R. Raja, J. M. Thomas, *Catal. Lett.* **1998**, 55, 15–23.
- [13] R. Raja, G. Sankar, J. M. Thomas, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 11926–11927.
- [14] P. B. Weisz, *Pure Appl. Chem.* **1980**, 52, 2091.
- [15] P. B. Weisz, W. O. Haag, R. M. Lago, *Nature* **1984**, 309, 589–591.
- [16] R. Raja, J. M. Thomas, *Chem. Commun.* **1998**, 1841–1842; J. M. Thomas, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 3800–3843; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 3588–3628.
- [17] J. M. Bennett, R. M. Kirchner, *Zeolites* **1992**, 12, 338; A. J. Mora, A. N. Fitch, M. Cole, R. Goyal, R. H. Jones, H. Jobic, S. W. Carr, *J. Mater. Chem.* **1996**, 6, 1831–1835.
- [18] P. A. Wright, R. H. Jones, S. Natarajan, R. G. Bell, J. Chen, M. B. Hursthorne, J. M. Thomas, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 633–635.
- [19] P. A. Wright, P. A. Cox, G. W. Noble, V. Patinec in *Proceedings of the 12th International Zeolite Conference III* (Hrsg.: M. M. J. Treacy, B. K. Marcus, M. E. Fisher, J. B. Higgins), Materials Research Society, Warrendale, PA, **1999**, S. 1603–1610.
- [20] Di-n-pentylamin wurde ebenfalls als Templat vorgeschlagen, wenn vorwiegend die AlPO-31-Struktur entstehen soll.^[21] Wir verwendeten es jedoch nicht.
- [21] O. V. Kikhtyanin, R. F. Vogel, C. L. Kirby, T. V. Harris, K. G. Ione, D. J. O'Rear in *Proceedings of the 12th International Zeolite Conference III* (Hrsg.: M. M. J. Treacy, B. K. Marcus, M. E. Fisher, J. B. Higgins), Materials Research Society, Warrendale, PA, **1999**, S. 1743–1749.
- [22] R. H. Daniels, G. T. Kerr, L. D. Rollmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, 100, 3097–3100.
- [23] J. M. Thomas, *Chem. Eur. J.* **1997**, 3, 1557–1562; G. Sankar, J. M. Thomas, *Top. Catal.* **1999**, 8, 1–2.

Eingegangen am 21. Dezember 1999 [Z14431]