

- [1] C. D. Gutsche, *Calixarenes*, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, **1989**; V. Böhmer, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 785–818; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 713–745; S. Shinkai, *Tetrahedron* **1993**, *49*, 8933–8968.
- [2] Y. Kubo, S. Tokita, Y. Kojima, Y. T. Osano, T. Matsuzaki, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 3758–3765; A. M. King, C. P. Moore, K. R. S. A. Sandanayake, I. O. Sutherland, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 582–584; S. Shinkai, K. Araki, J. Shibata, D. Tsugawa, O. Manabe, *Chem. Lett.* **1989**, 931–934.
- [3] a) M. G. Kaifer, P. A. Reddy, C. D. Gutsche, L. Echegoyen, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 3580–3587; b) P. Beer, Z. Chen, M. G. B. Drew, P. A. Gale, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 2207–2208; c) H. Yamamoto, K. Ueda, H. Suenaga, T. Sakaki, S. Shinkai, *Chem. Lett.* **1996**, 39–40.
- [4] A. Harriman, M. Hissler, P. Jost, G. Wipff, R. Ziessel, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 14–27.
- [5] K. Takahashi, T. Suzuki, K. Akiyama, Y. Ikegami, Y. Fukazawa, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 4576–4583; K. Takahashi, *Pure Appl. Chem.* **1993**, *65*, 127–134.
- [6] N. Harada, H. Uda, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1982**, 230–232; N. Harada, K. Nakanishi, *Circular Dichroic Spectroscopy—Exciton Coupling in Organic Stereochemistry*, University Science Books, Mill Valley, CA, **1983**, S. 88–91, 309–318.
- [7] Die selektive Erkennung von Na^+ oder K^+ ist in der biologischen Chemie eine sehr wichtige Fähigkeit von Ionophoren; siehe z.B. A. Casnai, A. Pochini, R. Ungaro, C. Bocchi, F. Ugozzoli, R. J. M. Egberink, H. Struijk, R. Lugtenberg, F. de Jong, D. N. Reinhoudt, *Chem. Eur. J.* **1996**, *2*, 436–445.
- [8] A. Gunji, K. Takahashi, *Synth. Commun.* **1998**, *28*, 3933–3941.
- [9] Die Verbindungen **1–4** wurden als 1:1-Gemische von Isomeren mit unterschiedlicher Orientierung der S-Atome des Chromophors synthetisiert; es wurden vier unterscheidbare *tBu*-Signale, vier unterscheidbare Signale der chinoiden Ringprotonen α -ständig zu CH_2 für **1** und vier unterscheidbare Signale von Thienylringprotonen für **2** in den ^1H -NMR-Spektren beobachtet (600 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS). Alle spektroskopischen Daten wurden von den Mischungen erhalten. **1**: Schmp. 128–129 °C; ^1H -NMR: δ = 1.340, 1.342, 1.36, 1.37 (4 × s, jeweils 9H, *tBu*), vier Paare von Dubletts bei 3.58, 3.59, 3.61, 3.63 (H_{A} , H'_{A}) und bei 3.81, 3.84, 3.84, 3.87 (H_{B} , H'_{B} , $^2J(\text{H}, \text{H})$ = 14 Hz); IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1590 cm^{-1} (C=O); UV/Vis (MeCN): λ_{\max} ($\lg \epsilon$) = 579 (5.02), 540 (5.08), 496 sh (4.59), 349 (4.24), 332 (4.09), 284 (4.18), 273 (4.20), 262 (4.18); FAB-MS: m/z (%): 1129 (100) [$\text{M}^+ + \text{Na}^+$], 1108 (61) [$\text{M}^{++}2$], 1106 (23) [M^+]. **2**: Schmp. 223–225 °C; ^1H -NMR: δ = 1.37, 1.38, (zwei Singulett, jeweils 18H, *tBu*), 3.36 und 3.40 (H_{A} , H'_{A} , $^2J(\text{H}, \text{H})$ = 14 Hz), 3.85–4.00 (H_{B} , H'_{B}); IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1593 cm^{-1} (C=O); UV/Vis (MeCN): λ_{\max} ($\lg \epsilon$) = 577 (5.06), 542 (5.05), 499 sh (4.63), 350 (4.26), 336 sh (4.19), 298 (4.06), 283 (4.09), 274 (4.11); FAB-MS: m/z (%): 1154 (100) [$\text{M}^+ + 4$], 1153 (54) [$\text{M}^+ + 3$], 1150 (5) [M^+]. **3**: Schmp. 240–241 °C; ^1H -NMR: δ = 1.32, (s, 9H, *tBu*), 1.37, (s, 9H, *tBu*), zwei Paare von Dubletts bei 2.93 oder 2.96 (H_{A}) und 4.44 oder 4.47 (H_{B} , $^2J(\text{H}, \text{H})$ = 16 Hz), zwei Paare von Dubletts bei 3.24 und 3.24 (H_{A}) und 4.45 oder 4.46 (H_{B} , $^2J(\text{H}, \text{H})$ = 14 Hz); IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1589 cm^{-1} (C=O); UV/Vis (MeCN): λ_{\max} ($\lg \epsilon$) = 568 (4.91), 488 sh (4.07), 347 (3.97), 334 sh (3.89), 281 sh (3.83), 273 (3.86), 263 (3.84); FAB-MS: m/z (%): 873 (39) [$\text{M}^+ + \text{Na}^+$], 852 (100) [$\text{M}^+ + 2$], 850 (8) [M^+]. **4**: Schmp. 252–253 °C; ^1H -NMR: δ = 1.37 (s, 9H, *tBu*), 1.39 (s, 9H, *tBu*), vier Paare von Dubletts der Methylenprotonen bei 3.48 ($\text{H}_{\text{A}1}$), 3.43 ($\text{H}_{\text{A}2}$, $^2J(\text{H}, \text{H})$ = 12 Hz), 3.74–3.81 ($\text{H}_{\text{B}1}$, $\text{H}_{\text{B}2}$, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2$), 3.09 und 3.10 ($\text{H}_{\text{A}1}$, $\text{H}_{\text{A}2}$), 4.08 oder 4.09 ($\text{H}_{\text{B}1}$, $\text{H}_{\text{B}2}$, $^2J(\text{H}, \text{H})$ = 13 Hz); IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1591 cm^{-1} (C=O); UV/Vis (MeCN): λ_{\max} ($\lg \epsilon$) = 566 (4.74), 509 sh (4.28), 350 (3.73), 334 (3.65), 294 (3.66), 277 (3.77), 272 (3.78); FAB-MS: m/z (%): 836 (100) [$\text{M}^+ + 2$], 834 (7) [M^+].
- [10] Röntgenstrukturanalyse von **4**: monoklin, Raumgruppe $P2_1/n$, Z = 4, a = 15.684(4), b = 10.589(4), c = 29.278(4) Å, β = 96.52(2)°, V = 4830(2) Å³ (R = 0.114 und R_w = 0.140 für 2393 beobachtete Reflexe mit $I > 3.00\sigma(I)$). Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-137583“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).
- [11] Die Verbindungen **1–4** liegen nicht als Gemische unterschiedlicher Konformere vor. Dies wurde durch NMR-spektroskopische Analysen nachgewiesen (DEPT-, HMQC-, HMBC-, ^1H - ^1H -COSY- und ^{13}C - ^1H -COSY-Experimente).
- [12] Gaussian 94, Revision C.3: M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, P. M. Gill, B. G. Johnson, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, T. Keith, G. A. Petersson, J. A. Montgomery, K. Raghavachari, M. A. Al-Laham, V. G. Zakrzewski, J. V. Ortiz, J. B. Foresman, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, A. Nanayakkara, M. Challacombe, C. Y. Peng, P. Y. Ayala, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, E. S. Replogle, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, J. S. Binkley, D. J. Defrees, J. Baker, J. P. Stewart, M. Head-Gordon, C. Gonzalez, J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, **1995**.
- [13] Die MM-Berechnungen wurden mit dem Programmpaket Cerius 2 Graphics unter Verwendung des Universalkraftfelds (UFF) durchgeführt.
- [14] J. E. Ridley, M. C. Zerner, *Theoret. Chim. Acta* **1973**, *32*, 111; A. D. Bacon, M. C. Zerner, *Theoret. Chim. Acta* **1979**, *53*, 21. Das Na^+ -Ion wurde bei der Berechnung der komplexierten Formen berücksichtigt. Die CI-Rechnung basiert auf allen Anregungen von den 29 höchsten besetzten Molekülorbitalen bis zu den 29 niedrigsten unbesetzten Orbitalen zusammen.
- [15] Zusätzlich zu den in Tabelle 1 aufgeführten Absorptionsbanden ergab sich ein neuer verbotener Übergang, der der schwachen Absorptionsbande bei 630 nm (Abbildung 2) zugeordnet werden konnte, für **1-Na⁺** und **3-Na⁺**, allerdings nur dann, wenn das Na^+ -Ion bei der INDO/s-Rechnung berücksichtigt wurde. Diese schwache Bande könnte auf die Ion-Dipol-Wechselwirkung zwischen dem eingeschlossenen Alkalimetallion und den Carbonylgruppen der Heterochinone zurückzuführen sein.
- [16] Stabile Cone-Konformationen wurden sowohl für **3** als auch für **3-Na⁺** mit der gleichen Methode wie für **1** und **1-Na⁺** optimiert.

In-situ- ^1H -MAS-NMR-spektroskopische Beobachtung von Protonenspezies auf einem molybdänmodifizierten H-ZSM-5-Katalysator zur „Dehydroaromatisierung“ von Methan**

Ding Ma, Yuying Shu, Weiping Zhang, Xiuwen Han, Yide Xu und Xinhe Bao*

Zeolithe und oxidmodifizierte Zeolithe finden breite Anwendung als Katalysatoren für die Aromatisierung leichter Paraffine.^[1, 2] Es wird allgemein angenommen, dass saure Zentren des Zeoliths sowie Dehydrierungsstellen der Metall-oxidkomponente eine wichtige Rolle bei der Aktivierung des Paraffins und der folgenden Aromatisierung spielen. 1993 haben wir erstmals darüber berichtet, dass das sehr stabile

[*] Prof. Dr. X. Bao, D. Ma, Y. Shu, W. Zhang,
Prof. X. Han, Y. Xu
State Key Laboratory of Catalysis
Dalian Institute of Chemical Physics
Dalian 116023 (China)
Fax: (+86) 411-4694447
E-mail: xhba@ms.dicp.ac.cn

[**] Wir bedanken uns für die Unterstützung des chinesischen Ministeriums für Wissenschaft und Technik und der chinesischen Stiftung für Naturwissenschaften.

Methanmolekül an molybdänmodifizierten H-ZSM-5-Katalysatoren unter nichtoxidativen Bedingungen aromatisiert werden kann.^[3] Anschließende Untersuchungen^[4] ergaben, dass sowohl die Brønsted-Acidität und die Kanalstruktur des Zeoliths als auch die Oxidationsstufe der Mo-Spezies entscheidende Faktoren für die Leistung des Katalysators sind. Die meisten Diskussionen über die Eigenschaften der aktiven Zentren, z. B. in Bezug auf die Lokalisierung der Mo-Spezies in oder auf dem Zeolith und die Änderung der Acidität des Zeoliths, beruhen jedoch auf Daten, die nicht durch In-situ-Charakterisierung erhalten wurden, sondern mit „idealen“ Katalysatoren und unter Bedingungen, die von denen realer katalytischer Prozesse weit entfernt sind.^[4a–e]

In letzter Zeit hat die Entwicklung der In-situ-NMR-Methoden einen realistischen Weg zur Durchführung von In-situ-Untersuchungen heterogenkatalysierter Reaktionen eröffnet. Obwohl verschiedenen neuen Techniken, z. B. dem Hochtemperatur-MAS-Rotor,^[5] Durchfluss-MAS-Experimenten^[6] und anderen experimentellen Methoden,^[7, 8] ein hohes Potential zugeschrieben wird, katalytische Prozesse im stationären Zustand zu charakterisieren, ist für keine von ihnen die Anwendbarkeit auf Hochtemperaturprozesse, insbesondere bei Temperaturen über 800 K, demonstriert worden. Aufbauend auf dem von Haws Arbeitsgruppe entwickelten CAVERN-Gerät^[8] haben wir eine Methode für die NMR-Analyse von katalytischen Hochtemperaturreaktionen erarbeitet. Mit einer speziellen Apparatur (Abbildung 1) kann eine katalytische Reaktion bei Temperaturen zwischen 300 und 1123 K in einer Festbettenschüttung durchgeführt werden. Danach wird der Katalysator in situ in einen

normalen MAS-Rotor überführt, der anschließend dicht verschlossen wird. Hier berichten wir über In-situ-¹H-MAS-NMR-Ergebnisse zu dynamischen Änderungen der Protoneinsignale in einem molybdänmodifizierten ZSM-5-Katalysator für die katalytische Methan-Aromatisierung. Die Versuche wurden unter Bedingungen durchgeführt, die mit denen des realen katalytischen Prozesses identisch sind.

Abbildung 2 zeigt die ¹H-MAS-NMR-Spektren eines Mo/H-ZSM-5-Katalysators (6 % Mo) nach einstündiger Behandlung im Methanstrom ($1500 \text{ mL g}^{-1} \text{ h}^{-1}$) bei 573, 673 und 873 K. Außer einem scharfen Signal ($\delta \approx -0.1$), das von restlichem Methan in den Kanälen der Zeolithkristalle herrührt, gibt es gut aufgelöste Signale für die zeolithischen Hydroxyspezies. Dies beweist, dass die an der inneren Oberfläche der Zeolithe adsorbierten Wassermoleküle durch einstündige Behandlung im Methanstrom bei 573 K wirksam entfernt werden können, während mit traditionellen Methoden die komplette Dehydrierung solcher Proben durch Evakuieren bei 673 K und 10^{-2} Pa mehr als 18 Stunden erfordert.^[9] Das Signal bei $\delta = 4.1$ wird Brønsted-aciden Zentren zugeordnet, während die bei $\delta = 1.7$ und 2.4 von Silanolgruppen an Gitterdefekten oder an der äußeren Oberfläche der Zeolithe bzw. von OH-Gruppen an Nicht-Gerüst-Aluminiumatomen herrühren.^[9] Weiterhin können die überlagerten schmalen und breiten Signale bei $\delta \approx 6.5$ je nach Linienform auf Wassermoleküle zurückgeführt werden, die an anderen Brønsted- oder Lewis-aciden Zentren adsorbiert sind.^[10]

Bei Behandlung bei höherer Temperatur verschwindet das scharfe Signal für adsorbiertes Wasser allmählich (siehe

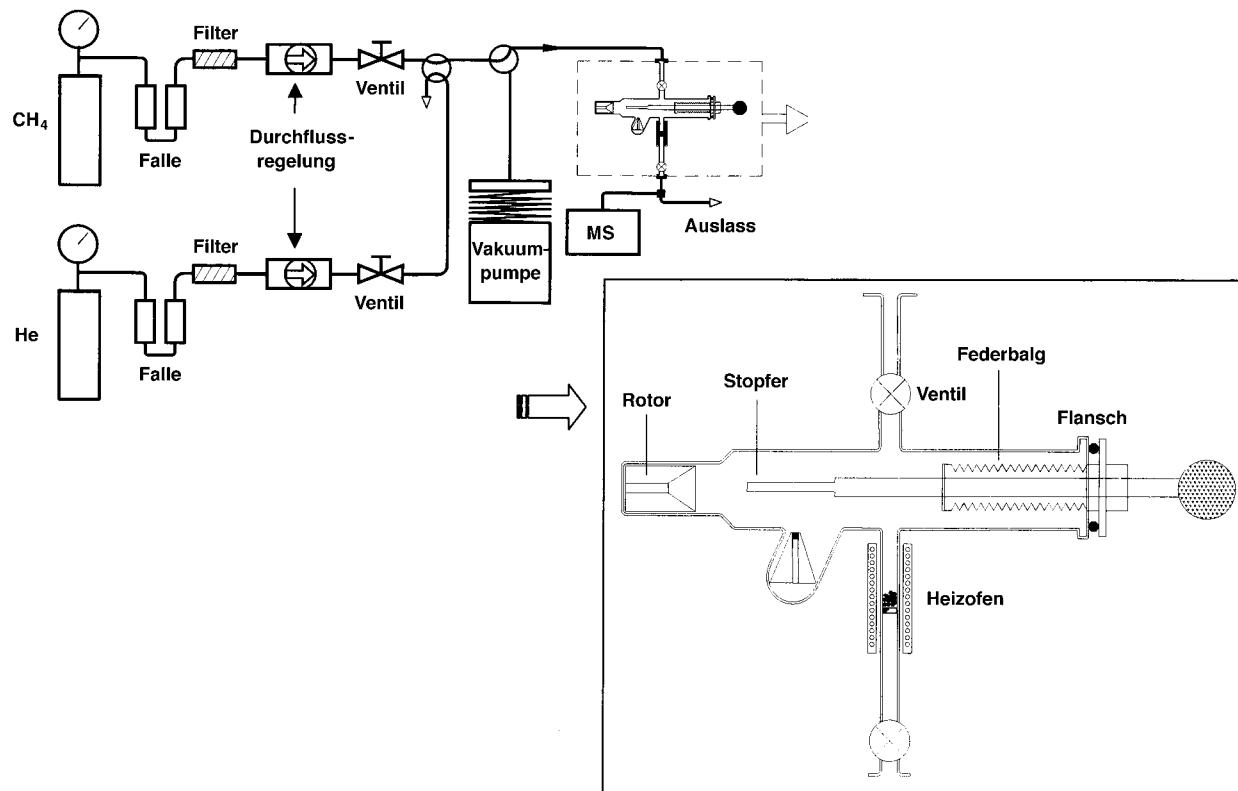


Abbildung 1. Experimentelle Anordnung für die In-situ-MAS-NMR-Untersuchung; der Reaktions- und Probenpräparationsbereich ist unten rechts vergrößert dargestellt.

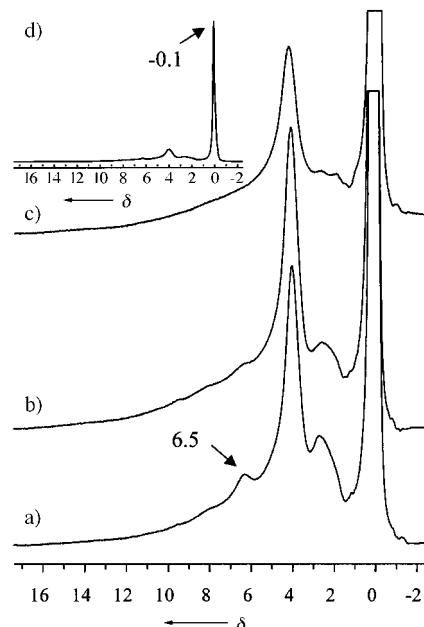


Abbildung 2. ^1H -MAS-NMR-Spektren eines Mo/H-ZSM-5-Katalysators (6% Mo), jeweils 1 h im Methanstrom ($1500 \text{ mL g}^{-1}\text{h}^{-1}$, 1 atm) behandelt bei a) 573, b) 673 und c) 873 K. Spektrum (d) entspricht Spektrum (c); das Signal bei $\delta \approx -0.1$ stammt von Methan, das in den Zeolithkanälen verblieben ist.

Abbildung 2). Dabei scheint sich die Menge der zeolithischen Hydroxyspezies zu verringern, besonders im Temperaturbereich zwischen 673 und 873 K. Es werden jedoch keine weiteren signifikanten Änderungen im ^1H -MAS-NMR-Spektrum beobachtet. Das weist darauf hin, dass die Wassermoleküle, einschließlich der an Lewis-Zentren des Zeoliths stark adsorbierten, während der Temperatursteigerung vor Beginn der Reaktion desorbiert sind. Ansonsten wurden bei Temperaturen ≤ 873 K temperaturbedingte kleine Verringerungen der Brønsted-aciden Zentren festgestellt, aber keine Produkte oder Nebenprodukte einer Methanumsetzung nachgewiesen.

Bei Temperaturerhöhung auf 973 K ändert sich die Farbe des Katalysators innerhalb von zehn Minuten von Blauweiß nach Schwarz, der typischen Farbe von Molybdäncarbid. Entsprechend tritt eine deutliche Änderung der ^1H -NMR-Signale ein, wie in Abbildung 3a und b gezeigt ist. Die Intensität des Signals für die Brønsted-aciden Zentren bei $\delta = 4.1$ nimmt drastisch ab, und zwei neue Signale bei $\delta = 6.8$ und 7.9 treten mit zunehmender Reaktionszeit klar hervor (Abbildung 3c). Das erste der beiden neuen Signale kann auf die Adsorption der Wassermoleküle zurückgeführt werden, die während der Carbidisierung des MoO_3 entstehen [Gl. (1); stöchiometrisch nicht ausgeglichen]:



Während ihrer Diffusion über die Oberfläche oder durch die Gasphase können diese Wassermoleküle an nahegelegenen Lewis-aciden Zentren readsorbiert werden. Das Signal bei $\delta = 7.9$ wird dem Wasserstoff an aromatischen Spezies zugeschrieben, die an den Aromatisierungszentren – Brønsted-aciden Zentren^[4a] – entstehen und am Katalysator

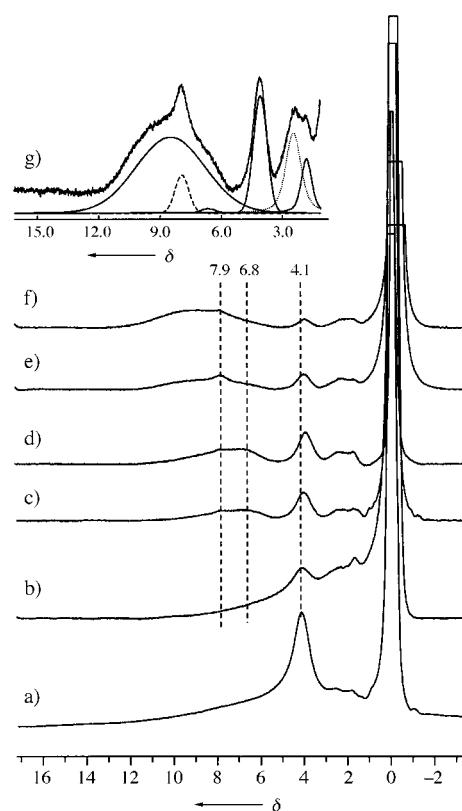


Abbildung 3. ^1H -MAS-NMR-Spektren eines Mo/H-ZSM-5-Katalysators (6% Mo). a) 1 h im Methanstrom bei 873 K behandelt. b)–f) Nach Dehydroaromatisierung von Methan (973 K, $1500 \text{ mL g}^{-1}\text{h}^{-1}$, 1 atm), Reaktionsdauer 10 min (b), 30 min (c), 1 h (d), 3 h (e), 6 h (f). Spektrum (g) ist eine Vergrößerung von Spektrum (e); anhand von sechs Signalen wurde das Originalspektrum simuliert.

adsorbiert werden. Dabei vermindert sich die Intensität des Signals der Brønsted-Zentren weiter, was darauf hindeutet, dass die Brønsted-Zentren an den Prozessen der Aromatisierung oder des Wasserstofftransfers während der Reaktion beteiligt sind. Choudary et al.^[11] und Buckles et al.^[2] sind zu dem Ergebnis gekommen, dass bei der Aromatisierung von Propan oder einer Mischung aus Propan/Propen und Methan Protonen an der Aktivierung der Paraffine und den darauf folgenden Wasserstofftransferreaktionen beteiligt sind. Durch die unmittelbare Beobachtung von Änderungen des Protonensignals während der Dehydroaromatisierung von Methan wird die Annahme einer sauer induzierten Aromatisierung stark unterstützt. Wie wir in unserer vorangegangenen Arbeit gezeigt haben, kann keine Benzolbildung beobachtet werden, wenn die Na-Form des ZSM-5-Zeoliths anstelle der Protonenform eingesetzt wird.^[4a] Deshalb konnte der Schluss gezogen werden, dass Protonen für die Dehydroaromatisierung des Methans wichtig sind.

Durch TPSR-Experimente^[12] wurde festgestellt, dass die Bildung des Wassers bei 973 K einsetzte und die des Benzols bei gleicher Temperatur im Allgemeinen erst 15 Minuten später. Dies stimmt mit unseren ^1H -MAS-NMR-Ergebnissen gut überein. Es konnte kein Signal für eine Methylenespezies bei ca. $\delta = 1.2$ ^[13] – in Lit. ^[4g] als Zwischenstufe vorgeschlagen, die verantwortlich für die Bildung des vermutlichen Primärprodukts von Ethan sein soll^[4b] – beobachtet werden. Selbst

wenn diese Spezies existiert, könnte ihr Signal mit der ziemlich breiten Linie der Nicht-Gerüst-Al-OH-Spezies überlappen.

Die Reaktion verlief über eine Stunde stabil (Abbildung 3d). Nach weiteren zwei Stunden Reaktionsdauer erschien ein neues Signal, das eine ähnliche chemische Verschiebung wie das Signal bei $\delta = 7.9$, jedoch eine viel breitere Linienform aufwies, während die Menge des adsorbierten Wassers (Signal bei $\delta = 6.7$) erheblich verringert war. Eine klarere Darstellung des in Abbildung 3e gezeigten ^1H -MAS-NMR-Profils ist in Abbildung 3g zu sehen, wo das Spektrum vergrößert dargestellt und simulierten Linien gegenübergestellt ist. Das breite Signal kann auf stärker kondensiertes aromatisches Material zurückgeführt werden, z.B. aromatische Kohlenstoffrückstände auf der Katalysatoroberfläche. Die große Linienbreite spricht für deren gemischte Zusammensetzung und Komplexität. Tatsächlich war das Auftreten des Signals schon am Anfang der Reaktion zu beobachten, wenngleich es zu diesem Zeitpunkt noch sehr schwach war. Das genaue Verhältnis der beiden überlappenden Signale bei $\delta \approx 8$ ist schwierig zu bestimmen, aus Abbildung 3 geht aber hervor, dass die Menge der aromatischen Kohlenstoffablagerungen mit der Versuchsdauer stark zunimmt. Dies stimmt mit dem Ergebnis der thermogravimetrischen Untersuchung und mit den aus Kohlenstoffbilanzen auf Basis der GC-Resultate geschlossenen Rückstands mengen überein.

Wir konnten hier erstmals direkt die Veränderungen der Zahl der Brønsted-sauren Zentren und die Bildung von Wasser, Benzol und aromatischen Kohlenstoffablagerungen während einer realen Hochtemperaturreaktion (973 K) beobachten. Dies ermöglicht eine im Vergleich zur Gasphasenanalyse durch Massenspektrometrie genauere Beschreibung der Vorgänge auf der Katalysatoroberfläche während der Reaktion.

Experimentelles

Eine Reihe von Mo-H-ZSM-5-Katalysatoren wurde nach Lit. [4b] präpariert. Dafür wurden H-ZSM-5-Pulver mit wässrigen Lösungen behandelt, die eine bestimmte Menge an Ammoniumheptamolybdat (AHM) enthielten. Sie wurden danach 12 h bei Raumtemperatur und 8 h bei 373 K getrocknet. Nach fünfständigem Calcinen bei 773 K wurden die Katalysatoren gemörser und durch ein Sieb gegeben; für die Untersuchungen wurden Partikel der Größe 20–60 mesh eingesetzt.

Für die MAS-NMR-Untersuchung wurde eine speziell konstruierte Einrichtung gebaut. Sie enthält einen Gasdosierungs-Bereich, einen Reaktions- und Probenpräparationsbereich und ein Online-Massenspektrometer (Abbildung 1). Nach der Reaktion (Temperaturen bis 1123 K sind möglich) kann der Reaktions- und Probenpräparationsbereich von der Einrichtung abgenommen und um 90° gedreht werden. Dann kann die Probe in die Reaktionsatmosphäre transferiert und mit einem Stopfen, der an einem an der Oberseite eines Flansches angebrachten Federbalg befestigt ist, in situ in einen NMR-Rotor abgefüllt werden, der anschließend mit einer speziellen Vorrichtung verschlossen wird. Mit dieser Methode gefüllte Rotor erreichen Spinfrequenzen bis 12 kHz. Im vorliegenden Fall wurden die Proben im Methanstrom ($500 \text{ mL g}^{-1} \text{ h}^{-1}$, 1 atm) 1 h jeweils bei 573, 673 und 873 K behandelt. Danach wurde der Katalysator je 10 min, 30 min, 3 h oder 6 h den Reaktionsbedingungen ausgesetzt. In all diesen Fällen wurde die Temperatur mit 15 K min^{-1} gesteigert.

Die ^1H -MAS-NMR-Spektren wurden bei 400.13 MHz mit einem Bruker DRX-400-Spektrometer (MAS-Probenkopf mit 4-mm-ZrO₂-Rotor) auf-

gezeichnet. Für jedes Spektrum wurden $\pi/10$ -Pulse mit einer Relaxationsverzögerung von 4 s verwendet, 400 Spektren wurden akkumuliert. Die Spinfrequenz betrug 8 kHz, als Referenz für die chemische Verschiebung wurde das DSS-Signal verwendet (DSS = Natrium-4,4-dimethyl-4-silapentansulfonat). Die Dekonvolution wurde mit dem vom Spektrometerhersteller gelieferten Programm WINNMR durchgeführt.

Eingegangen am 9. März 2000 [Z 14824]

- [1] a) Y. Ono, *Catal. Rev. Sci. Eng.* **1992**, *34*, 179; b) P. Meriaudeau, C. Naccache, *Catal. Rev. Sci. Eng.* **1997**, *39*, 5.
- [2] G. Buckles, G. J. Hutchings, C. D. Williams, *Catal. Lett.* **1991**, *11*, 89.
- [3] L. Wang, L. Tan, M. Xie, G. Xu, J. Huang, Y. Xu, *Catal. Lett.* **1993**, *21*, 35.
- [4] a) Y. Xu, S. Liu, L. Wang, M. Xie, X. Guo, *Catal. Lett.* **1995**, *30*, 135; W. Liu, Y. Xu, *J. Catal.* **1999**, *185*, 386; b) Y. Shu, Y. Xu, S.-T. Wong, L. Wang, X. Guo, *J. Catal.* **1997**, *170*, 11; c) D. Wang, J. H. Lunsford, M. P. Rosyrek, *J. Catal.* **1997**, *169*, 347; d) B. M. Weckhuysen, D. Wang, M. P. Rosynek, J. H. Lunsford, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2471; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 2374; e) S. Liu, L. Wang, R. Ohnishi, M. Ichikawa, *J. Catal.* **1999**, *181*, 175; f) F. Solymosi, J. Cserenyi, A. Szoke, T. Bansagi, A. Oszko, *J. Catal.* **1997**, *165*, 150; g) F. Solymosi, L. Bugyi, A. Oszko, *Catal. Lett.* **1999**, *57*, 103.
- [5] H. Ernst, D. Freude, T. Mildner, I. Wolf, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1995**, *94*, 413; T. Mildner, D. Freude, *J. Catal.* **1998**, *178*, 309.
- [6] M. Hunger, T. Horvath, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 1423; M. Hunger, M. Seiler, T. Horvath, *Catal. Lett.* **1999**, *57*, 199; P. K. Isbester, A. Zalusky, D. H. Lewis, M. C. Douskey, M. J. Pomije, K. R. Mann, J. Munson, *Catal. Today* **1999**, *49*, 363.
- [7] E. MacNamara, D. Raftery, *J. Catal.* **1998**, *175*, 135.
- [8] J. F. Haw, B. R. Richardson, I. S. Oshiro, N. D. Lazo, J. S. Speed, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 2052; J. Munson, J. F. Haw, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 6303; J. Munson, D. Murray, J. F. Haw, *J. Catal.* **1993**, *141*, 733; J. F. Haw, T. Xu, J. B. Nicholas, P. W. Goguen, *Nature* **1997**, *389*, 23; J. F. Haw, P. W. Goguen, T. Xu, T. W. Skloss, W. Song, Z. Wang, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 1001–1005; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 948.
- [9] M. Hunger, *Catal. Rev. Sci. Eng.* **1997**, *39*, 345.
- [10] M. Hunger, D. Freude, H. Pfeifer, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1991**, *87*, 657.
- [11] V. R. Choudhary, A. K. Kinage, T. V. Choudhary, *Science* **1997**, *275*, 1286.
- [12] Im TPSR-Profil der Reaktion (TPSR = temperaturprogrammierte Oberflächenreaktion; Analyse durch Online-Massenspektrometer) war festzustellen, dass Wasser ab einer Temperatur von 973 K gebildet wird, mit einer maximalen Geschwindigkeit ca. 13 min nach Einsetzen der Reaktion, während der Beginn der Benzolbildung ca. 2 min später zu beobachten ist (15 min nach Reaktionsbeginn). Bei der gleichen Temperatur endete die Wasserbildung ca. 1 h später, die Benzolbildung stieg im Verlauf der ersten Stunde allmählich an und war danach konstant. Das bedeutet, dass die Bildung des Wassers eine nichtkatalytische Reaktion ist [siehe Gl. (1)], während die Benzolbildung katalytisch ist.
- [13] C. C. Liu, G. E. Maciel, *Anal. Chem.* **1996**, *68*, 1401.