

- [2] A. J. Kirby, I. V. Komarov, N. Feeder, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 7101–7102.
- [3] a) E. A. Evans, *Chem. Ind.* **1957**, 1596–1597; b) S. Nahm, S. M. Weinreb, *Tetrahedron Lett.* **1981**, *22*, 3815–3818; c) E. M. Carreira, J. Du Bois, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 8106–8125.
- [4] D. L. Comins, *Synlett* **1992**, 615–625, zit. Lit.
- [5] a) Kristallographische Daten ($C_{19}H_{24}LiNO_2$, $M_r = 305.33$): monoklin, Raumgruppe $P2_1/c$, $a = 1059.4(1)$, $b = 928.5(1)$, $c = 1775.4(1)$ pm, $\beta = 93.927(5)^\circ$, $V = 1742.3(2) \times 10^{-30}$ m 3 , $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.164$ Mg m $^{-3}$, $\mu(\text{Cu}_\text{Ka}) = 1.542$ mm $^{-1}$. Messung auf einem Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer mit graphitmonochromatisierter Cu $_{\text{Ka}}$ -Strahlung bei $T = 213(2)$ K. 3063 Reflexe wurden gemessen, davon waren 2954 unabhängig ($R_{\text{int.}} = 0.0260$). Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst (SHELXS-97)^[5b] und gegen F^2 mit allen Reflexen (SHELXL-97)^[5c] verfeinert, die Nichtwasserstoffatome anisotrop, die H-Atome auf berechneten Lagen mit festen isotropen Temperaturfaktoren. Parameter des vom Programm berechneten Gewichtungsschemas: 0.0856, 0.8018; $R1 = 0.0547$ (2446 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$), $wR2 = 0.1602$, $\text{GOF} = 1.044$; insgesamt 211 verfeinerte Parameter. Alle Berechnungen wurden auf DEC-Alpha-Stationen unter VMS durchgeführt.^[5d–f] b) G. M. Sheldrick, SHELXS-97, *Program for the Solution of Crystal Structures*, Göttingen, **1997**; c) G. M. Sheldrick, SHELXL-97, *Program for the Refinement of Crystal Structures*, Göttingen, **1997**; d) A. L. Spek, Platon 94, *Program for Geometrical Analysis of Crystal Structures*, Utrecht, **1994**; e) E. Keller, SCHAKAL-88B, *A FORTRAN Program for the Graphic Representation of Molecular and Crystallographic Models*, Freiburg, **1988**. f) Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-111982“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ (Fax: (+44)1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).
- [6] A. Tulinsky, J. H. van den Hende, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 2905–2911.
- [7] J. Hvoslef, H. Hope, B. D. Murray, P. P. Power, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1983**, 1438–1439.
- [8] F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, L. Brammer, A. G. Orpen, R. Taylor, *International Tables for Crystallography, Vol. C* (Hrsg.: A. J. C. Wilson), Kluwer, Boston, **1992**, S. 685–706.
- [9] a) H. B. Bürgi, J. D. Dunitz, E. Shefter, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 5065–5067; b) H. B. Bürgi, J. D. Dunitz, E. Shefter, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1974**, *30*, 1517–1527.
- [10] $[\text{CH}_3\text{O}^-\text{Li}^+ \cdot \text{THF}] + \text{NH}_3 \rightarrow [\text{CH}_3\text{O}^-\text{Li}^+ \cdot \text{THF} \cdot \text{NH}_3]$ führt zu einer Stabilisierung von -20.0 kcal mol $^{-1}$ (RHF/3-21G//PM3).
- [11] P. G. Williard, J. M. Salvino, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 1–3.
- [12] a) P. Deslongchamps, *Stereoelectronic Effects in Organic Chemistry*, Pergamon, Oxford, **1983**; b) A. J. Kirby, *The Anomeric Effect and Related Stereoelectronic Effects at Oxygen*, Springer, Berlin, **1983**; c) U. Salzner, P. von R. Schleyer, *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 2138–2155.
- [13] Ohne anomeren Effekt in **10** sollte C1-N1 somit länger und C1-O1 kürzer sein.
- [14] J. E. Davies, P. R. Raithby, R. Snaith und A. E. H. Wheatley (*Chem. Commun.* **1997**, 1721–1722) veröffentlichten, nachdem wir mit unseren Untersuchungen über α -Aminolithiumalkoxide begonnen hatten,^[15] die erste Festkörperstruktur einer solchen Verbindung, ohne jedoch auf C-C-, C-O- oder C-N-Bindungslängen bzw. die Bindungswinkel an diesen Atomen einzugehen. Für diese Autoren waren ausschließlich O-Li- und N-Li-Wechselwirkungen von Interesse. Dies ist auch der Fall in einer kürzlich veröffentlichten Arbeit: D. R. Armstrong, J. E. Davies, R. P. Davies, P. R. Raithby, R. Snaith, A. E. H. Wheatley, *New J. Chem.* **1999**, 35–41.
- [15] N. S. Nudelman, H. Schulz, G. G. Liñares, A. Bonatti, G. Boche, *Organometallics* **1998**, *17*, 146–150.
- [16] Die chemische Verschiebung von C1 im ^{13}C -NMR-Spektrum ($\delta = 94.3$) entspricht der verwandter tetraedrischer C-Atome: $\delta = 88.6$ ^[14] und 105.9.^[15]

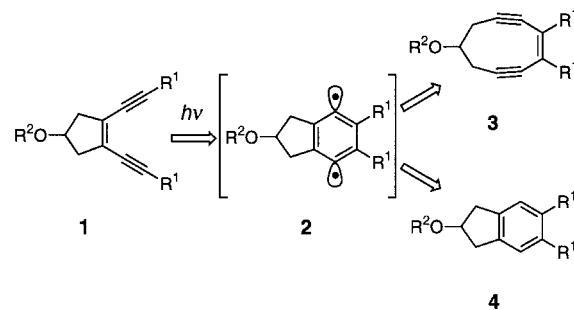
Photochemische Cycloaromatisierung nichtbenzoïder Endiine**

Toshio Kaneko, Miki Takahashi und Masahiro Hirama*

Professor Satoru Masamune zum 70. Geburtstag gewidmet

Die Bergman-Reaktion ist eine bekannte Methode zur Herstellung benzoïder Verbindungen durch thermische Cycloaromatisierung von Hexa-1,5-diin-3-en-Verbindungen.^[1, 2] Bislang sind nur wenige photochemische Beispiele bekannt, die allerdings auf arylverknüpfte Endiine beschränkt sind.^[3–5] Eine Photo-Bergman-Reaktion aliphatischer Endiine könnte eine wichtige Rolle in der Chemie der 1,4-Didehydrobenzole (*p*-Benz-in) spielen, weil sie bei niedriger Temperatur durchgeführt werden kann und so die Charakterisierung der reaktiven Zwischenstufen ermöglicht.^[6] Wir berichten hier über die erfolgreiche Photo-Cycloaromatisierung einiger aliphatischer Endiine.

Ausgehend von unseren Arbeiten zur Synthese neungliedriger cyclischer Endiine^[7] haben wir zunächst die Photoreaktion von 1,2-Diethinylcyclopenten-Derivaten **1** untersucht. Dabei sollte **3** photochemisch über das 1,4-Didehydrobenzol-Intermediat **2** gebildet werden (Schema 1). Eine entgaste



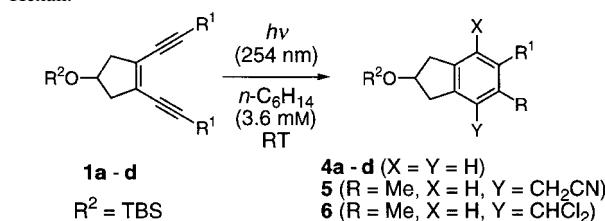
Schema 1. Plausibler Verlauf der Photo-Bergman-Reaktion. $R^2 = \text{TBS} = \text{tert-Butyldimethylsilyl}$.

Lösung von **1a**^[8] in Hexan wurde in einem Quarzkolben 6 h bei Raumtemperatur mit einer Quecksilberniederdrucklampe (4 × 20 W) bestrahlt. Das Endiin **1a** verschwand vollständig, das aromatische Produkt **4a** wurde jedoch nur in sehr geringer Ausbeute (3 %) erhalten, und das neungliedrige Endiin **3** ($R^1 = \text{H}$) konnte nicht nachgewiesen werden (Tabelle 1). Weder **1b**^[8] noch **1c**^[8] mit sterisch anspruchsvollen Substituenten am Alkinende bildeten unter den gleichen Reaktionsbedingungen Indanderivate, vielmehr isolierte man nahezu quantitativ die Ausgangsverbindungen. Erst das Dipro-

[*] Prof. Dr. M. Hirama, T. Kaneko, M. Takahashi
Department of Chemistry, Graduate School of Science
Tohoku University
and CREST, Japan Science and Technology Corporation (JST)
Sendai 980–8578 (Japan)
Fax: (+81)22-217-6566
E-mail: hirama@ykbsc.chem.tohoku.ac.jp

[**] Diese Arbeit wurde vom japanischen Ministerium für Bildung, Wissenschaft, Sport und Kultur sowie durch ein Stipendium an T.K. von der Japanese Society for the Promotion of Science for Young Japanese Scientists gefördert.

Tabelle 1. Photoreaktion der 1,2-Diethinylcyclopentenderivate **1a–d** in Hexan.

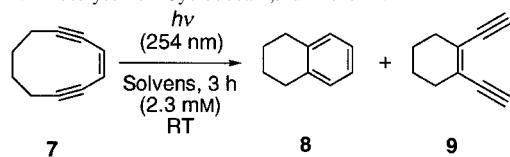


Substrat	Reaktionszeit [h]	Ausb. [%]
1a : R ¹ = H	6	4a : 3
1b : R ¹ = TMS	18	4b : 0
1c : R ¹ = Ph	18	4c : 0
1d : R ¹ = Me	18	4d : 71

pinylderivat **1d**^[8] gab nach Photolyse **4d** in hoher Ausbeute (71%; 80% Ausbeute in GC-Analyse).^[9] Photoreduktionsprodukte, beispielsweise Dienine, wie sie im Fall benzoider Endiine gebildet werden,^[4b] wurden nicht beobachtet. Die Photo-Cycloaromatisierung fand in einer Reihe von Lösungsmitteln (mit Ausnahme von MeOH) statt: *n*-Hexan/1,4-Cyclohexadien (20/1) (**4d**: 41%), Cyclohexan (**4d**: 52%), THF (**4d**: 35%), CH₃CN (**4d**: 21%, **5**: 8%), *i*PrOH (**4d**: 20%), CH₂Cl₂ (**4d**: Spuren, **6**: 20%). Die Photolyse von **1d** wurde dann in [D₈]THF (99.5 Atom-% D) durchgeführt. Das deuterierte Produkt [D₂]**4d** (X = Y = D) ([D₂]: 88%, [D₁]: 12%, [D₀]: 0%) wurde in 14% Ausbeute erhalten. Diese Ergebnisse lassen darauf schließen, daß die Photocyclisierung von **1d** über das 4,7-Didehydroindandiradikal **2** (R¹ = Me) als Zwischenstufe verläuft. Bestrahlte man **1d** in Hexan mit einer Quecksilberhochdrucklampe (400 W, Riko UVL-400HA, Pyrex), findet keine Reaktion statt, auch nicht in Anwesenheit von Triplett-Photosensibilisatoren (Toluol, Acetophenon, Benzophenon, Anthraphenon oder Naphthalin). Offensichtlich sind also weder das Pyrex-gefilterte Licht noch die Triplett-Energie der Sensibilisatoren für die Photo-Cycloaromatisierung von **1d** ausreichend.

Als nächstes wurde das gespannte zehngliedrige Cycloendiin **7**^[8, 10] 3 h bei Raumtemperatur mit einer Quecksilberniederdrucklampe (4 × 20 W) bestrahlt. Man erhielt neben Tetrahydronaphthalin **8** 1,2-Diethinylcyclohexen **9** in nennenswerten Mengen (Tabelle 2).^[11] Unter den gleichen Reaktionsbedingungen unterliegt **9** der Photolyse. Führte man die Reaktion in *i*PrOH durch, war **9** nach 3 h vollständig photolysiert, und **8** entstand in 3% Ausbeute. Die Photolyse

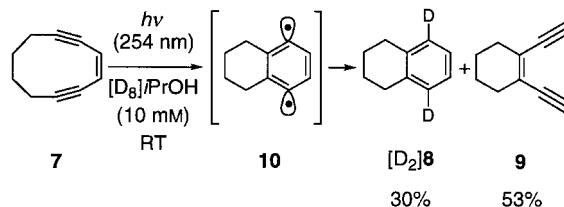
Tabelle 2. Photolyse von Cyclodeca-1,5-dien-3-en **7**.



Solvens	Ausb. (8) [%] ^[a]	Ausb. (9) [%] ^[a]
Hexan ^[b]	29	6
Cyclohexan	26	20
CH ₃ CN	12	24
<i>i</i> PrOH	3	— ^[c]

[a] Nach GC-Analyse. [b] Nach 5 h Bestrahlung. [c] Nicht nachgewiesen.

von **7** in [D₈]*i*PrOH wurde nach 30% Umsatz (5 min) abgebrochen, und die Produkte wurden 500-MHz-¹H-NMR-spektroskopisch untersucht (Schema 2). Basierend auf



Schema 2. Photolyse von **7** in [D₈]*i*PrOH (5 min, 30% Umsatz).

zurückgewonnenem **7** erhielt man [D₂]**8** und **9** in 30 bzw. 53% Ausbeute. Die Bildung von **9** in über 50% Ausbeute ist besonders hervorzuheben, weil das Endiin **9** durch Retro-Bergman-Reaktion des hypothetischen Diradikalintermediats **10** entstehen sollte. Bei der thermischen Umsetzung von **7** konnte **9** hingegen nicht isoliert werden.^[10, 12]

Wir haben hier eine effiziente Photo-Bergman-Reaktion am Beispiel der Umsetzung des aliphatischen zehngliedrigen Cycloendiins **7** vorgestellt. Bei der Photoreaktion von **7** entstand auch **9** in nennenswerter Ausbeute, welches wahrscheinlich durch Retro-Bergman-Reaktion aus **10** hervorgegangen ist. Das Endiin **7** erscheint daher ideal für eine Blitzlichtphotolyse zur Charakterisierung der diradikalischen Zwischenstufe 1,4-Didehydrobenzol **10**. Eine mechanistische Studie wird in Kürze veröffentlicht.

Experimentelles

Photolyse von **1d**: Eine Lösung von **1d** (50.0 mg, 0.182 mmol) in Hexan (50 mL) wurde in einem Quarzkolben (30 mm (Innendurchmesser) × 230 mm) mit vier GL-20-Quecksilberniederdrucklampen (National Electric Co. Ltd.) unter Argon 18 h bei Raumtemperatur bestrahlt. Die Lösung wurde eingeeignet und durch Flash-Chromatographie an Silicagel mit Hexan, das 0–1% Ethylacetat enthielt, gereinigt. Der erhaltene Feststoff **4d** wurde aus Hexan umkristallisiert; Ausbeute: 35.8 mg (0.129 mmol, 71%).

Die GC-Analyse der Photoreaktionsprodukte von **7** wurde mit 1,3,5-Trimethylbenzol als internem Standard durchgeführt.

¹H-NMR-Analyse der Photoreaktion von **7**: Ein Quarz-NMR-Röhrchen (5 mm Innendurchmesser) mit einer 5.0 mM Lösung von **7** in [D₈]*i*PrOH (99 + Atom-% D) wurde in ein mit Methanol gefülltes Quarzrohr eingebracht und unter Argon 5 min bei 25 °C mit vier GL-20-Quecksilberniederdrucklampen (National Electric Co. Ltd.) bestrahlt. Die ¹H-NMR-Spektren wurden direkt aus der Reaktionsmischung auf einem Varian-INOVA-500-Gerät aufgenommen. Die Ausbeuten von **8** und **9** sowie die Menge an noch vorhandenem **7** wurden über die Restprotonen von [D₈]*i*PrOH als internem Standard bestimmt.

1d: blaßgelbe Kristalle; Schmp. 39.5–40 °C (n-Hexan); ¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): δ = 0.04 (6 H, s), 0.87 (9 H, s), 2.05 (6 H, s), 2.38–2.45 (2 H, m), 2.67–2.79 (2 H, m), 4.37–4.51 (1 H, m); ¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = −4.82 (CH₃), 4.84 (CH₃), 18.08 (C), 25.81 (CH₃), 46.58 (CH₂), 71.05 (CH), 76.28 (C), 91.98 (C), 126.05 (C); IR (Film): ν = 2958, 2932, 2860, 2224, 1473, 1437, 1363, 1257, 1216, 1195, 1104, 1069, 1007 cm^{−1}; MS (EI, 70 eV): m/z (%): 276 (1.1) [M⁺+2H], 275 (3.9) [M⁺+H] 274 (16) [M⁺], 217 (100), 143 (8.9); C,H-Analyse (%): ber. für C₁₇H₂₆OSi: C 74.39, H 9.55; gef.: C 74.60, H 9.67; HR-MS (EI, 70 eV): ber. für C₁₇H₂₆OSi [M⁺]: 274.1753; gef.: 274.1752.

4d: blaßgelber, amorpher Feststoff; ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 0.09 (6 H, s), 0.90 (9 H, s), 2.22 (6 H, s), 2.81 (2 H, dd, ³J(H,H) = 15.5, 6.0 Hz, 3.06 (2 H, dd, ³J(H,H) = 15.5, 6.5 Hz), 4.63 (1 H, quint., ³J(H,H) = 6.2 Hz),

6.96 (2H, s); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): $\delta = -4.73$ (CH_3), 18.25 (C), 19.73 (CH_3), 25.93 (CH_3), 42.21 (CH_2), 74.17 (CH), 125.70 (CH), 134.49 (C), 138.55 (C); IR (Film): $\tilde{\nu} = 3010, 2960, 2860, 1497, 1464, 1379, 1255, 1199, 1104, 1069 \text{ cm}^{-1}$; MS (EI, 70 eV): m/z (%): 276 (2.0) [M^+], 261 [$M^+ - \text{Me}$] (3.5), 219 (100) [$M^+ - t\text{Bu}$], 145 (14); HR-MS (EI, 70 eV): ber. für $\text{C}_{17}\text{H}_{28}\text{OSi}$ [M^+]: 276.1909; gef.: 276.1901; ber. für $\text{C}_{17}\text{H}_{28}\text{OSi}$ [$M^+ - \text{Me}$]: 261.1675; gef.: 261.1678; ber. für $\text{C}_{17}\text{H}_{28}\text{OSi}$ [$M^+ - t\text{Bu}$]: 219.1205; gef.: 219.1238.

Eingegangen am 9. November 1998 [Z12644]
International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 1267–1268

Stichwörter: Cyclisierungen · Diradikale · Elektrocyclische Reaktionen · Enine · Photochemie

- [1] a) R. R. Jones, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 660–661; R. G. Bergman, *Acc. Chem. Res.* **1973**, *6*, 25–31; T. P. Lockhart, P. B. Comita, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 4082–4090; b) N. Darby, C. U. Kim, J. A. Salaün, K. W. Shelton, S. Takada, S. Masamune, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1971**, 1516–1517; J. Mayer, F. Sondheimer, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 602–604.
- [2] Übersichtsartikel: a) K. C. Nicolaou, W.-M. Dai, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1453–1481; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 1387–1416; b) M. E. Maier, *Synlett* **1995**, 13–26; c) H. Lhermitte, D. Grierson, *Contemp. Org. Synth.* **1996**, *3*, 93–124; d) J. W. Grissom, G. U. Gunawardena, D. Klingberg, D. Huang, *Tetrahedron* **1996**, *52*, 6453–6516.
- [3] I. D. Cambell, G. Eglinton, *J. Chem. Soc. C* **1968**, 2120–2121.
- [4] a) N. J. Turro, A. Evenzahav, K. C. Nicolaou, *Tetrahedron Lett.* **1994**, *35*, 8089–8092; b) A. Evenzahav, N. J. Turro, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 1835–1841.
- [5] R. L. Funk, E. R. R. Young, R. M. Williams, M. F. Flanagan, T. L. Cecil, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 3291–3292.
- [6] Neuere Arbeiten über 1,4-Didehydrobenzol: W. R. Roth, H. Hopf, T. Wasser, H. Zimmermann, C. Werner, *Liebigs Ann.* **1996**, 1691–1695; R. Marquardt, A. Balster, W. Sander, E. Kraka, D. Cremer, J. G. Radziszewski, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 1001–1005; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 955–958; J. Hoffner, M. J. Schottelius, D. Feichtinger, P. Chen, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 376–385; P. R. Schreiner, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 4184–4190; P. G. Wentholt, R. Squires, W. C. Lineberger, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 5279–5290.
- [7] K. Iida, M. Hirama, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 10310–10311; K. Iida, M. Hirama, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 8875–8876; I. Sato, Y. Akahori, K. Iida, M. Hirama, *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 5135–5138; S. Kawata, F. Yoshimura, J. Irie, H. Ehara, M. Hirama, *Synlett* **1997**, 250–252; M. Hirama, *Pure Appl. Chem.* **1997**, *69*, 525–530; T. Mita, S. Kawata, M. Hirama, *Chem. Lett.* **1998**, 959–960.
- [8] UV-Spektren der Endiine. **1a** (*n*-Hexan): λ_{\max} ($\lg \epsilon$) = 270 (4.05), 259 (4.16), 250 (sh) (4.05) nm; **1b** (*n*-Hexan): λ_{\max} ($\lg \epsilon$) = 294 (4.23), 280 (4.15) nm; **1c** (*n*-Hexan): λ_{\max} ($\lg \epsilon$) = 350 (sh) (4.11), 328 (4.32), 260 (4.40), 225 (4.31) nm; **1d** (*n*-Hexan): λ_{\max} ($\lg \epsilon$) = 275 (4.15), 263 (4.22) nm; **7** (CH_3CN): λ_{\max} ($\lg \epsilon$) = 281 (3.76), 270 (sh) (3.83), 267 (3.84), 258 (sh) (3.75) nm.
- [9] Turro und Mitarbeiter haben unabhängig gefunden, daß die Photolyse von 1,2-Bis(1-pentinyl)cyclopenten sowie von 1,2-Bis(1-phenylacetyl-enyl)cyclopenten zu den Indanderivaten führt; siehe Zitat [39] in Lit. [4b].
- [10] K. C. Nicolaou, G. Zuccarello, Y. Ogawa, E. J. Schweiger, T. Kumanawa, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 4866–4868; K. C. Nicolaou, G. Zuccarello, C. Riemer, V. A. Estevez, W.-M. Dai, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 7360–7371.
- [11] G. M. Pilling, F. Sondheimer, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 1970–1977.
- [12] Wir konnten bestätigen, daß die thermische Reaktion von **7** bei 57 °C glatt abläuft und dabei nicht einmal Spuren von **9** gebildet werden. Bei dieser Temperatur findet keine Cycloaromatatisierung des Endiins **9** statt. Um die Reaktion mit merklicher Geschwindigkeit ablaufen zu lassen, ist eine Erwärmung auf mindestens 100 °C notwendig.

SSZ-35 und SSZ-44: zwei verwandte Zeolithe mit Poren aus Zehner- und Achtzehnringen**

Paul Wagner,* Stacey I. Zones, Mark E. Davis und Ronald C. Medrud

In der Petrochemie und der pharmazeutischen Industrie gibt es eine große Nachfrage nach mikroporösen Materialien mit großen und sehr großen Poren sowie hohem Siliciumgehalt, die wegen ihrer Formselektivitäten, Säurestärken und hohen thermischen Stabilitäten als Katalysatoren verwendbar sein könnten.^[1–3] Wichtige Informationen über die Katalysatoreigenschaften dieser mikroporösen Materialien erhält man durch Kenntnis der Kristallstrukturen, und mit diesen Informationen können neuartige Materialien mit gewünschten Eigenschaften entwickelt werden.

Wir berichten hier über die Strukturaufklärung der beiden verwandten siliciumreichen Molekularsiebe SSZ-44^[4, 5] und SSZ-35^[4, 6]. Sie weisen ungewöhnliche eindimensionale, gerade Kanäle auf, deren Porenöffnungen alternierend von zehn- und achtzehngliedrigen Ringen gebildet werden (Zehner- und Achtzehnringe = 10MR bzw. 18MR; gezählt werden nur die Si-, nicht die O-Atome). SSZ-35 und SSZ-44 sind die beiden ersten siliciumreichen Zeolithe mit Porenöffnungen, deren Ringe mehr als vierzehn Glieder aufweisen (nach Einreichen dieser Arbeit zur Veröffentlichung wurde die Struktur eines Clathrasils^[7] – eines nichtporösen Silicats – beschrieben, dessen Käfige ebenfalls Achtzehnringe enthalten). Die experimentell bestimmten Mikroporenvolumina von SSZ-44 ($0.1885 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$)^[5] und SSZ-35 ($0.197 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$)^[6] sind beträchtlich größer als die anderer eindimensionaler siliciumreicher Zeolithe wie UTD-1^[2] und CIT-5^[3] die Vierzehnringe und Mikroporenvolumina $< 0.14 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ aufweisen. Daß die Herstellung von SSZ-35 und SSZ-44 möglich ist, ist ein Hinweis darauf, daß potentiell thermisch stabile siliciumreiche Zeolithe mit deutlich größeren Ringen als den derzeit verfügbaren Vierzehnringen herstellbar sind. Diese Zeolithe mit sehr großen Poren sind deshalb sehr erwünscht, da sie große, für die pharmazeutische Industrie sowie die Fein- und Petrochemie interessante Moleküle ($> 8 \text{ \AA}$) adsorbieren könnten, die dann katalytisch umgesetzt werden könnten. SSZ-35 und SSZ-44 weisen nicht nur einzigartige große Poren auf, sie sind auch die reinen Endgliederpolymorphe einer neuen Defektreihe, was es ermöglicht, die komplexe Beziehung zwischen dem organischen, strukturdirigierenden Agens (Templat) und der Wahrscheinlichkeit von Stapelversetzungen des Zeolithgerüsts zu untersuchen.

[*] Dr. P. Wagner, Prof. M. E. Davis
California Institute of Technology
Division of Chemistry and Chemical Engineering, MC 210-41
Pasadena, CA 91125 (USA)

Fax: (+1) 626-568-8743

E-mail: wagner@cco.caltech.edu

Dr. S. I. Zones, Dr. R. C. Medrud

Chevron Research and Technology Company

Richmond, CA (USA)

[**] P.W. dankt Dr. Ralf Grosse-Kunstleve für hilfreiche Diskussionen und der Dow Chemical Company Foundation für ein Graduiertenstipendium.