

## Lösliche Alumosilicate mit Grundgerüsten von Mineralien\*\*

Mavis L. Montero, Andreas Voigt, Markus Teichert, Isabel Usón und Herbert W. Roesky\*

Professor Edwin Henge zum 65. Geburtstag gewidmet

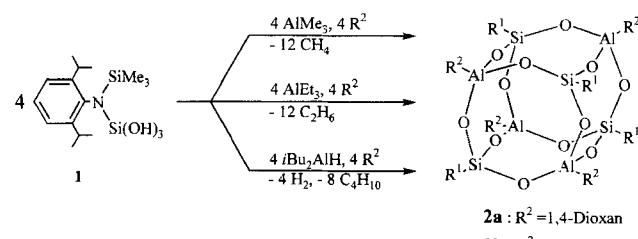
Es ist ein langer Weg vom Granit zur Auster, so schrieb im letzten Jahrhundert der amerikanische Philosoph Ralph Waldo Emerson<sup>[1, 2]</sup>. Ein wichtiger Bestandteil des Granits ist ein Alumosilicat, und das darin vorkommende Al-O-Si-Fragment ist der wichtigste Grundbaustein vieler natürlicher und künstlicher Zeolithe. Verbindungen dieses Typs werden als Ionenaustauscher, Säure-Base-Katalysatoren oder als Träger für Metallkatalysatoren verwendet<sup>[3, 4]</sup>.

Unser Interesse gilt schon seit längerer Zeit der Synthese von Alumosilicaten mit unterschiedlichen Grundgerüsten<sup>[5, 6]</sup>. Kürzlich berichteten wir über die Darstellung einer Struktureinheit, die im Mineral Gismondin vorkommt<sup>[3]</sup>. Ein Großteil der Minerale und Gesteine wird von Alkalimetallalumosilicaten gebildet. Zu dieser Gruppe zählen die Feldspate, die ein Silicium-Aluminium-Verhältnis von nahezu 1 haben. Beispiele hierfür sind die natürlichen Zeolithe Cancrinit ( $\text{Na}_6\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24} \cdot \text{CaCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) oder Sodalith ( $\text{Na}_8\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), die beide industrielle Verwendung finden<sup>[7]</sup>. Künstliche Verbindungen dieser Klasse sind Zeolithe des Linde Typs A (LTA) mit der idealen Zusammensetzung  $\text{Na}_{12}\text{Al}_{12}\text{Si}_{12}\text{O}_{48} \cdot 27\text{H}_2\text{O}$ <sup>[7]</sup>. Ein charakteristisches Strukturmerkmal von LTA ist eine kubische  $\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{12}$ -Baueinheit. Wir berichten hier über die Synthese von  $\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{12}$ - und  $\text{Na}_4\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{12}$ -Verbindungen, die in organischen Solventien löslich sind.

Molekulare Alumosilicate, die als Modellsubstanzen für Zeolithe fungieren, sind bekannt<sup>[5, 6, 8–12]</sup>. Feher et al. synthetisierten ein Aluminosilsesquioxan, welches durch eine „Corner-capping“-Reaktion von  $(\text{cyclo-C}_6\text{H}_{11})_7\text{Si}_2\text{O}_9(\text{OH})_3$  mit  $\text{AlMe}_3$  erhalten wurde<sup>[12]</sup>. Aus wässrigen Tetramethylammoniumsilicat- und -aluminatlösungen konnten ebenfalls Alumosilicate dargestellt werden<sup>[8]</sup>. 1987 beschrieben Smolin et al. die Verbindung  $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]_4[\text{Si}_4\text{Al}_4\text{O}_{12}(\text{OH})_8]$ <sup>[9]</sup>. Nachteilig bei diesen Reaktionen ist zum einen die geringe Flexibilität hinsichtlich der synthetisierbaren Produkte, zum anderen sind die Reaktionsverläufe oft nicht kontrollierbar.

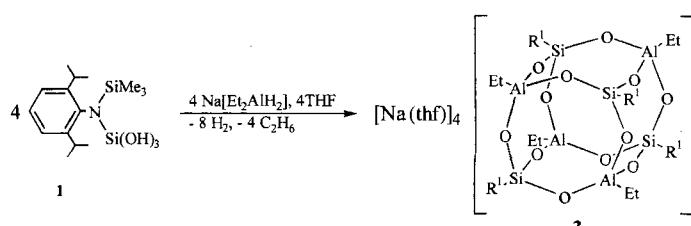
Wir haben durch Verwendung kinetisch stabiler Silantriole erstmals verschiedene Heterosiloxane darstellen können<sup>[5, 6, 13–14]</sup>. Die Silantriole ermöglichen die Synthese von Verbindungen mit unterschiedlich zusammengesetzten Grundkörpern. Wir berichten hier über die Umsetzungen des stabilen Silantrioles **1** mit Alkylaluminiumverbindungen, die unter Alkan- oder Wasserstoffabspaltung zu **2a** bzw. **2b** führen (Schema 1).

Der Reaktionsverlauf lässt sich anhand der pneumatisch aufgefangenen Gasmenge verfolgen. Nach ca. zwei Minuten ist die Umsetzung beendet. Der Zusatz eines Donorlösungsmittels wie THF oder 1,4-Dioxan zur Absättigung der vierten Koordinationsstelle an den Aluminiumatomen ist erforderlich.



Schema 1. Synthese von **2a** und **2b**.  $\text{R}^1 = (2,6\text{-iPr}_2\text{C}_6\text{H}_3)(\text{SiMe}_3)\text{N}$ ,  $\text{R}^2 = 1,4$  Dioxan  
**2b**:  $\text{R}^2 = \text{THF}$

Anders als bei dieser Reaktion bleibt ein organischer Rest an die Aluminiumatome gebunden, wenn **1** mit  $\text{Na}[\text{Et}_2\text{AlH}_2]$  zu **3** umgesetzt wird (Schema 2). **3** ist das erste in gängigen organischen Lösungsmitteln (Diethylether, THF, Toluol) lösliche Natriumalumosilicat.



Schema 2. Synthese von **3**.  $\text{R}^1 = (2,6\text{-iPr}_2\text{C}_6\text{H}_3)(\text{SiMe}_3)\text{N}$ .

Die Strukturen von **2a** (Abb. 1), **2b** und **3** (Abb. 2) enthalten einen kubusförmigen  $\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{12}$ -Käfig aus zwei achtgliedrigen  $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_4$ -Ringen, die über vier Sauerstoffatome verbunden sind<sup>[15]</sup>. Die gleiche Struktureinheit findet man auch im Zeolith A. Die  $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_4$ -Ringe liegen in der Sessel-Sessel-Konformation vor. In **3** werden vier Würfelflächen von Natriumatomen überdacht. Die beiden Flächen, die nicht in Kontakt mit Natriumatomen stehen, sind daher fast planar (Abweichung 7 pm)<sup>[16]</sup>. Die Koordination am Aluminium in **2a** ist verzerrt tetraedrisch mit Bindungswinkeln von 101.0 (1) $^\circ$  bis 117.6 (1) $^\circ$ .

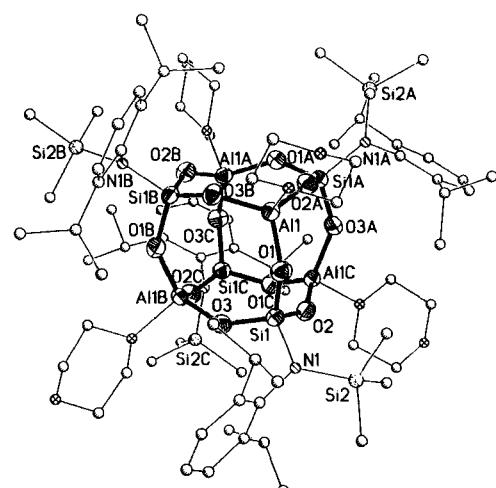


Abb. 1. Struktur von **2a** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [ $^\circ$ ]:  $\text{Al1}-\text{O}1$  170.8 (3),  $\text{Al1}-\text{O}2$  170.6 (3),  $\text{Al1}-\text{O}3$  170.6 (3),  $\text{Al1}-\text{O}4$  188.0 (3),  $\text{Si1}-\text{O}1$  161.2 (3),  $\text{Si1}-\text{O}2$  161.0 (3),  $\text{Si1}-\text{O}3$  160.9 (3),  $\text{Si1}-\text{N}1$  173.8 (3),  $\text{O}2-\text{Al1}-\text{O}1$  113.9 (1),  $\text{O}2-\text{Al1}-\text{O}3$  115.3 (1),  $\text{O}3-\text{Al1}-\text{O}1$  117.6 (1),  $\text{O}3-\text{Si}1-\text{O}2$  111.2 (2),  $\text{O}3-\text{Si}1-\text{O}1$  109.8 (2),  $\text{O}2-\text{Si}1-\text{O}1$  109.1 (2).

[\*] Prof.Dr. H. W. Roesky, Dipl.-Chem. M. L. Montero, Dipl.-Chem. A. Voigt, M. Teichert, Dr. I. Usón  
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
Tammannstraße 4, D-37077 Göttingen  
Telefax: Int. + 511/39 33 73

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie, dem Bundesministerium für Bildung und Forschung sowie der Hoechst AG gefördert. I. U. dankt der Europäischen Union für ein Postdoktorandenstipendium (ERB CHBG 930338).

Die endocyclischen Al-O-Bindungen in **2a** sind im Mittel 171 pm lang. Die exocyclische Al-O-Bindung zum koordinierenden 1,4-Dioxan ist erwartungsgemäß länger (188.0 (3) pm). Die Käfigsiliciumatome haben nahezu ideale tetraedrische Umgebung mit Bindungswinkeln von 107.6 (2)° bis 111.2 (2)°. Die mittlere Länge der Si-O-Bindung beträgt 161 pm. Die Raumdiagonale des  $\text{Si}_4\text{Al}_4$ -Käfigs in **2a** mißt ca. 540 pm, und der kubusförmige Käfig von **2b** gleicht dem von **2a**. Aufgrund der starken Fehlordnung des Käfigs wird jedoch auf eine nähere Diskussion der metrischen Daten verzichtet. Die Koordination am Aluminium in **3** ist verzerrt tetraedrisch mit Bindungswinkeln von 103.9 (2)° bis 116.0 (2)°. Die endocyclischen Al-O-Bindungen sind durch die Koordination des vierten anionischen Liganden erwartungsgemäß länger (im Mittel 176 pm) als in **2a**. Die Käfigsiliciumatome haben ebenfalls eine verzerrt tetraedrische Umgebung (106.3 (2)° bis 112.9 (2)°). Die mittlere Si-O-Bindungslänge beträgt 161 pm, und alle experimentell ermittelten Si-O-Bindungslängen stimmen gut mit denen in Alumosilicaten (ca. 160–161 pm) überein<sup>[17]</sup>. Eine gute Übereinstimmung der Al-O-Bindungslängen mit denen in Alumosilicaten ( $\approx$  174–176 pm)<sup>[17]</sup> findet man nur in **3**. Die Natriumatome in **3** sind über zwei kürzere (240.5 (4) und 241.5 (4) pm) und zwei längere Abstände (257.4 (4) und 267.1 (4) pm) an die Sauerstoffatome des Käfigs koordiniert. Der Abstand zum koordinierenden Sauerstoffatom des THF-Moleküls beträgt 228.5 (5) pm. Ähnliche Strukturmerkmale mit quadratisch-pyramidaler Umgebung findet man im Natrium-Zeolith A (Na-O-Abstände ca. 232–293 pm)<sup>[18, 19]</sup>.

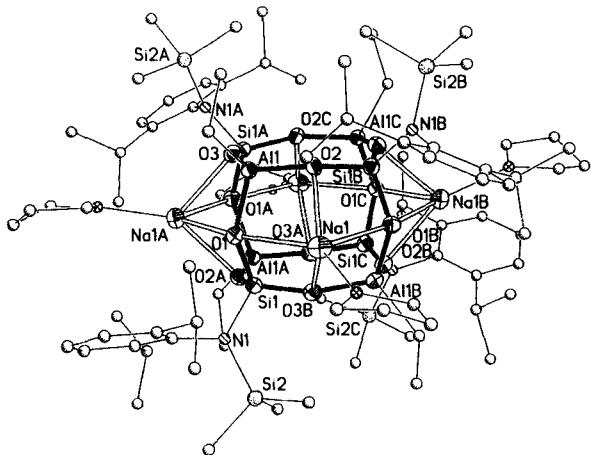


Abb. 2. Struktur von 3 im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [ $^{\circ}$ ]: Al1—O1 178.4 (4), Al1—O2 175.4 (4), Al1—O3 175.3 (4), Al1—C1 196.0 (6), Si1—O1 162.8 (4), Si1—O2 160.3 (4), Si1—O3 161.1 (4), Si1—N1 174.0 (5), O3—Al1—O2 116.0 (2), O3—Al1—O1 104.5 (2), O2—Al1—O1 103.9 (2), O2—Si1—O3 112.9 (2), O2—Si1—O1 107.2 (2), O3—Si1—O1 110.1 (2).

Die Umsetzungen zu **2a** und **2b** zeigen, daß cubanartige Alumosilicate durch Wahl geeigneter Reaktionsbedingungen leicht zugänglich sind. Ein Großteil der natürlichen und künstlichen Zeolithe hat neben dem anionischen Alumosilicatgerüst Alkalimetallgegenionen. Früher beschriebene Versuche, ein anionisches Gitter aufzubauen, führten nicht zu dem gewünschten Ergebnis<sup>[1,2]</sup>. So hatten Reaktionen von  $\text{MOSiMe}_3$  (M = Alkalimetall) mit Alumosiloxanen einen Abbau des Alumosiloxangerüsts zur Folge. Die Reaktionen wie die zu **3** erscheinen für eine umfassende Variation der Produktzusammensetzung geeignet, und es bleibt abzuwarten, wie viele verwandte lösliche Verbindungen mit Al-O-Si-Einheiten hergestellt werden können. Produkte wie **3** könnten als Vorstufen für neue Feststoffsynthesen unter milden Bedingungen dienen.

## *Experimentelles*

Allgemeine Arbeitsvorschrift für **2a** und **2b**: Eine Suspension von **1** (1.63 g, 5.00 mmol) in *n*-Hexan (30 mL) und 1,4-Dioxan oder THF (5 mL) wird bei Raumtemperatur mit 5.00 mmol der Aluminiumverbindung in *n*-Hexan versetzt. Nach ca. 2 min haben sich 3 Äquivalente Gas gebildet. Die Lösung wird im Vakuum auf die Hälfte des Volumens eingeeignet. Bei –21 °C erhält man einen weißen, mikrokristallinen Feststoff (Ausbeute 60–70%). Einkristalle erhält man bei 0 °C aus *n*-Hexan/1,4-Dioxan bzw. *n*-Hexan/THF (10:1). – **2a**: Schmp. 127 °C; <sup>1</sup>H-NMR (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>, TMS):  $\delta = -0.05$  (s, 9 H, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 1.18 (d, 6 H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.26 (d, 6 H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 2.92 (m, 2 H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 3.53 (m, 4 H, 1,4-Dioxan). 3.60 (m, 4 H, 1,4-Dioxan). 6.92 (m, 3 H, H<sub>arom</sub>); <sup>29</sup>Si-NMR (50 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>; TMS):  $\delta = -80.3$  (SiO<sub>3</sub>), 2.0 (Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>); IR (KBr, Nujol):  $\tilde{\nu} = 1383, 1249, 1053, 958, 910, 804, 685, 543\text{ cm}^{-1}$ ; MS (EI, *m/z* (%)): 1389 (10) [C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>Al<sub>4</sub>N<sub>4</sub>O<sub>12</sub>Si]<sup>+</sup>, 162 (100) [C<sub>12</sub>H<sub>18</sub>]<sup>+</sup>; korrekte Elementaranalyse. – **2b**: Schmp. >200 °C (Zers.); <sup>1</sup>H-NMR (250 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, TMS):  $\delta = 0.32$  (s, 9 H, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 1.25 (m, 4 H, THF), 1.35 (d, 6 H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.41 (d, 6 H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 3.45 (m, 4 H, THF), 4.00 (m, 2 H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 7.02 (m, 3 H, H<sub>arom</sub>); <sup>29</sup>Si-NMR (50 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>; TMS):  $\delta = -75.0$  (SiO<sub>3</sub>), 1.2 (Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>); IR (KBr, Nujol):  $\tilde{\nu} = 1440, 1360, 1247, 1077, 943, 837, 544, 491\text{ cm}^{-1}$ ; MS (EI, *m/z* (%)): 1069 (20) [C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>Al<sub>4</sub>N<sub>4</sub>O<sub>12</sub>Si]<sup>+</sup>, 162 (100) [C<sub>12</sub>H<sub>18</sub>]<sup>+</sup>; korrekte Elementaranalyse. – **3**: Eine Lösung von **1** (0.98 g, 3.00 mmol) in Toluol (30 mL) wird bei 0 °C langsam zu einer Lösung von 0.33 g (3.00 mmol) Na[Et<sub>2</sub>AlH<sub>2</sub>] in Toluol/THF (15 mL/0.5 mL) gegeben. Man läuft auf Raumtemperatur erwärmen und erhitzt anschließend 2 h unter Rückfluß. Die Lösung wird im Vakuum auf die Hälfte des Volumens eingeeignet. Bei –21 °C erhält man 0.50 g (35%) **3** als weißen, mikrokristallinen Feststoff. Einkristalle erhält man bei Raumtemperatur aus Toluol/THF (10:1). – Schmp. >200 °C (Zers.); <sup>1</sup>H-NMR (250 MHz, [D<sub>8</sub>]THF, TMS):  $\delta = -0.32$  (m, 2 H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), –0.10 (m, 3 H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 0.08 (s, 9 H, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 1.21 (d, 12 H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.82 (m, 4 H, THF) 3.00 (m, 2 H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 3.65 (m, 4 H, THF), 7.13 (m, 3 H, H<sub>arom</sub>); <sup>29</sup>Si-NMR (50 MHz, [D<sub>8</sub>]THF, TMS):  $\delta = -112$  (SiO<sub>3</sub>), –1 (Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>); IR (KBr, Nujol):  $\tilde{\nu} = 1250, 1046, 936, 840, 767, 643, 547, 490\text{ cm}^{-1}$ ; MS (EI, *m/z* (%)): 1479 (20) [C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>Al<sub>4</sub>N<sub>4</sub>O<sub>12</sub>Si]<sup>+</sup>, 162 (100) [C<sub>12</sub>H<sub>18</sub>]<sup>+</sup>; korrekte Elementaranalyse.

Eingegangen am 26. Juni 1995 [Z 8134]

**Stichworte:** Alumosilicate · Silantriole · Zeolithe

- [1] P. Ball, *Designing the Molecular World*, Princeton University Press, Princeton, USA, 1994.

[2] Das Mineralisationsprodukt der Auster ist hauptsächlich Calciumcarbonat: H. Füchtbauer, *Sedimente und Sedimentgesteine*, E. Schweizerbart, Stuttgart, 1988.

[3] R. L. Schneider, R. F. Howe, K. L. Watters, *J. Catal.* **1983**, *79*, 298.

[4] M. Ichikawa, L. R. Rao, A. Fukuoka in *Catalytic Science and Technology Vol. 1*, Proc. First Tokyo Conf. Adv. Catal. Sci. Techn. Tokio, 1.-5. Juli 1990, VCH, Weinheim, 1991.

[5] M. L. Montero, I. Usón, H. W. Roesky, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 2198; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 2103.

[6] N. Winkhofer, U. Ritter, A. Voigt, D. Stalke, H. W. Roesky, unveröffentlicht.

[7] J. V. Smith, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 149.

[8] D. Hoebbel, G. Garzó, K. Ujszászi, G. Engelhardt, B. Fahlke, A. Varga, *Z. Anorg. Alig. Chemie* **1982**, *484*, 7.

[9] Yu. I. Smolin, Yu. F. Shepelev, A. S. Ershov, D. Khobbel, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **1987**, *297*, 1377; *Chem. Abstr.* **1988**, *108*, 229950f.

[10] G. Fu, C. A. Fyfe, W. Schwieger, G. T. Kokotailo, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1582; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1499.

[11] F. J. Feher, T. A. Budzichowski, K. J. Weller, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 7288.

[12] F. J. Feher, K. J. Weller, *Organometallics* **1990**, *9*, 2638.

[13] N. Winkhofer, H. W. Roesky, M. Noltemeyer, W. D. Robinson, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 670; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 599.

[14] N. Winkhofer, A. Voigt, H. Dorn, H. W. Roesky, A. Steiner, D. Stalke, A. Reller, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1414; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1352.

[15] Kristallstrukturanalyse von **2a**:  $C_{76}H_{136}Al_4N_4O_{20}Si_8 + 4/3 C_6H_{14}$ ,  $M_r = 1758.53 + 4/3 \cdot 86.18$ , kubisch, Raumgruppe  $I\bar{4}3d$ ,  $a = b = c = 3147.8$  (2) pm,  $V = 31.1919$  (4) nm<sup>3</sup>,  $Z = 12$ ,  $\varrho_{\text{ber.}} = 1.197$  Mg m<sup>-3</sup>,  $F(000) = 12128$ ,  $\lambda = 71.073$  pm,  $T = 193$  K,  $\mu(\text{MoK}\alpha) = 0.200$  m<sup>-1</sup>, Kristallabmessungen:  $0.75 \times 0.50 \times 0.35$  mm,  $7^\circ \leq 2\theta \leq 45^\circ$ ; von den 6784 gesammelten Reflexen sind 3396 unabhängig und 3394 wurden zur Strukturverfeinerung von 314 Parametern mit Hilfe von 55 Restraints benutzt.  $R1 = \sum ||F_0|| - |F_c|| / \sum |F_0| = 0.0431$  ( $F > 4\sigma F$ ) und  $wR2 = [\sum [w(F_0^2 - F_c^2)^2] / \sum [w(F_0^2)^2]]^{1/2} = 0.0961$  (sämtliche Daten); minimale/maximale Restelektronendichte:  $174 - 212$  e nm<sup>-3</sup>. - Kristallstrukturanalyse von **2b**:  $C_{76}H_{136}Al_4N_4O_{16}Si_8 + 4 C_4H_8O$ ,  $M_r = 1694.96 + 4 \cdot 72.10$ , tetragonal, Raumgruppe  $I4_1/a$ ,  $a = b = 2757.8$  (1),  $c = 1446.9$  (1) pm,  $V = 11.0039$  (9) nm<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $\varrho_{\text{ber.}} = 1.197$  Mg m<sup>-3</sup>,  $F(000) = 4288$ ,  $\lambda = 71.073$  pm,  $T = 153$  K,  $\mu(\text{MoK}\alpha) = 0.192$  mm<sup>-1</sup>, Kristallabmessungen:  $0.60 \times 0.50 \times 0.20$  mm,  $7^\circ \leq 2\theta \leq 45^\circ$ ; von den 5689 gesammelten Reflexen sind 3583 unabhängig und 3583 wurden zur Strukturverfeinerung von 359 Parametern mit Hilfe von 283 Restraints benutzt.  $R1 = 0.0951$  ( $F > 4\sigma F$ ) und

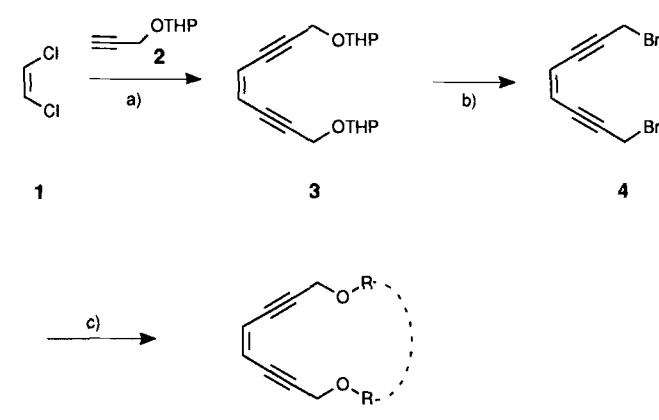
w  $R$  2 = 0.2884 (sämtliche Daten); minimale/maximale Restelektronendichte: 408/-466 e  $\text{nm}^{-3}$ . – Kristallstrukturanalyse von **3**:  $\text{C}_{84}\text{H}_{156}\text{Al}_4\text{N}_4\text{Na}_4\text{O}_{16}\text{Si}_8 + 4/3 \text{C}_2\text{H}_4$ ,  $M_r = 1902.72 + 4/3 \cdot 92.14$ , kubisch, Raumgruppe  $P\bar{4}3n$ ,  $a = b = c = 2675.6$  (2),  $V = 19.1540$  (2)  $\text{nm}^3$ ,  $Z = 6$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.054 \text{ Mg m}^{-3}$ ,  $F(000) = 6544$ ,  $\lambda = 71.073$  pm,  $T = 153$  K,  $\mu(\text{Mo}_\text{K}) = 0.177 \text{ mm}^{-1}$ , Kristallabmessungen:  $0.60 \times 0.55 \times 0.45$  mm,  $5^\circ \leq 2\theta \leq 45^\circ$ , von den 14159 gesammelten Reflexen sind 3651 unabhängig, von denen 3646 zur Verfeinerung von 295 Parametern mit Hilfe von 14 Restraints benutzt wurden.  $R1 = 0.0584$  ( $F > 4\sigma F$ ) und  $wR2 = 0.1867$  (sämtliche Daten); minimale/maximale Restelektronendichte: 543/-341 e  $\text{nm}^{-3}$ . – Alle Daten wurden auf einem Stoe-Siemens-Huber-Vierkreisdiffraktometer gesammelt. Die Intensitätsmessungen wurden an einem gekühlten Kristall im Ölstrom nach der Learnt-profile-Methode<sup>[21]</sup> gemessen. Die Strukturen wurden mit direkten Methoden gelöst (SHELXS-90)<sup>[22]</sup> und nach dem Kleinste-Fehlerquadrate-Verfahren gegen  $F^2$  verfeinert<sup>[23]</sup>. Alle Nicht-Wasserstoffatome wurden bis auf die Kohlenstoffatome des freien Toluol-Moleküls in **3** anisotrop verfeinert. Die Wasserstoffatome wurden geometrisch ideal positioniert in die Verfeinerung einbezogen. Die Fehlordinungen des Käfigs und des koordinierenden THF-Moleküls in **2b** sowie alle freien Lösungsmittelmoleküle in **2a**, **2b**, und **3** wurden mit Abstands- und ADP-Restraints verfeinert. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Center, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.

- [16] SHELXTL-PLUS Software Package for the Determination of Crystal Structures, Release 5.03; Siemens Analytical X-Ray Instruments, Inc., Madison, WI, USA, 1990.  
 [17] J. B. Jones, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1968**, *24*, 355.  
 [18] J. J. Pluth, J. V. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 4704.  
 [19] J. M. Adams, D. A. Haselden, A. W. Hewat, *J. Solid State Chem.* **1982**, *44*, 245.  
 [20] T. Kottke, D. Stalke, *J. Appl. Crystallogr.* **1993**, *26*, 615.  
 [21] W. Clegg, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1983**, *39*, 158.  
 [22] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1990**, *46*, 467.  
 [23] G. M. Sheldrick, SHELXL-93, Programm zur Kristallstrukturverfeinerung, Göttingen, 1993.

ung durch Konformationsänderungen im Prodrug ausgelöst werden, durch die die Spannung des ungesättigten Makrocyclus erhöht oder die Energie des Übergangszustandes für die Cyclisierung verringert wird<sup>[3]</sup>. Wir berichten hier über die Synthese von funktionalisierten, makrocyclischen Endiinen und über die Modulation ihrer chemischen Reaktivität durch die Koordination von Metallionen.

Ein vielseitiger Baustein für die Synthese von funktionalisierten acyclischen und cyclischen Endiinen ist Verbindung **4**, deren Bromsubstituenten sich leicht nucleophil ersetzen lassen. Entscheidend ist in dieser Reaktion die Basizität des Nucleophils. Starke Basen führen durch eine Propargyl-Allen-Tautomerisierung zur Bildung von instabilen Eninallenen<sup>[4]</sup>.

Wegen der (*Z*)-Konfiguration der Doppelbindung in **4** ist die Bildung von cyclischen Produkten bei der Umsetzung mit geeigneten Bisnucleophilen begünstigt. Die Anwendung des Verdünungsprinzips ist daher zur Synthese der cyclischen Endiine **5a–d** nicht erforderlich (Schema 1, Tabelle 1). Das Endiin **4** ist durch palladiumkatalysierte Kupplung<sup>[5]</sup> von (*Z*)-1,2-Dichlorethen **1** mit **2** und OTHP/Br-Austausch<sup>[6]</sup> (THP = Tetrahydropyran) mit  $\text{PPh}_3/\text{Br}_2$  in Gramm-Mengen zugänglich.



Schema 1. Synthese der makrocyclischen Endiine **5a–d**. a) 2 Mol-%  $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$ , 15 Mol-%  $\text{CuI}$ ,  $n\text{BuNH}_2$ , Benzol, 12 h Raumtemperatur, 75%; b)  $\text{PPh}_3$ ,  $\text{Br}_2$ ,  $\text{CHCl}_3$ , 6 h Raumtemperatur, 77%; c) Dimethylsulfoxid,  $\text{ROH}$ ,  $\text{KOH}$  (bei **5d**:  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ), Raumtemperatur, 8 h.

Tabelle 1. Synthese der makrocyclischen Endiine **5a–d**.

Produkt	$\text{HO}-\text{R}-\text{---}-\text{R}-\text{OH}$	Ausb. [%]	$T[\text{K}][\text{a}]$
<b>5a</b>	2,2'-Biphenyldicarbonsäure	46	445
<b>5b</b>	2,2'-Dihydroxybiphenyl	35	435
<b>5c</b>	3,3'-Dihydroxy-6,6'-dimethyl-2,2'-bipyridin	54	510
<b>5d</b> [b]	1,3-p- <i>tert</i> -Butylcalix[4]aren	55	>530

[a] Cyclisierungstemperatur. [b]  $\text{K}_2\text{CO}_3$  als Base.

Abbildung 1 zeigt die Kristallstruktur<sup>[7]</sup> des 16gliedrigen makrocyclischen Endiinesters **5a**. Die Arylringe sind um  $68^\circ$  gegeneinander verdreht, und die Kohlenstoffatome der Endiineinheit liegen nahezu in einer Ebene (mittlere Abweichung 2.5 pm). Die enantiomeren Konformere der im Kristall  $C_2$ -symmetrischen Verbindung **4** liegen im Kristallgitter alternierend gepackt vor.

Die thermische Stabilität der cyclischen Endiine **5a–d** wurde durch Differentialthermoanalyse (DSC) untersucht<sup>[8]</sup>. Danach reagiert **5a** bei 445 K eindeutig exotherm und irreversibel

## Aktivierung von makrocyclischen Biaryl-Endiinen durch Koordination von Metallionen\*\*

Burkhard König\*, Helli Hollnagel, Birte Ahrens und Peter G. Jones

Aromatische Diradikale sind als die aktiven Intermediate identifiziert worden, die aus unterschiedlichen Naturstoffen mit Antitumoraktivität gebildet werden. Als Ursache ihrer cytotoxischen Aktivität wird eine Wasserstoffabstraktion von der DNA durch das Radikal angesehen, wodurch es zum Strangbruch und schließlich zum Zelltod kommt<sup>[11]</sup>. Die reaktiven Arylradikal-Zwischenstufen entstehen durch die Cyclisierung von Endiinen oder Eninallen. Doch nur, wenn diese stark cytotoxischen Verbindungen mit einem selektiven Auslösemechanismus versehen sind, können sie pharmazeutisch angewendet werden. Mehrere Mechanismen für die Auslösung einer Aktivierung von synthetischen oder natürlichen Prodrugs sind bereits untersucht worden, wobei die Aktivierung durch biochemische Reduktion sowie durch Licht, Basen, Metallionen oder Nucleophile erreicht werden konnte<sup>[22]</sup>. Auf molekularer Ebene kann eine Aktivie-

[\*] Dr. B. König, H. Hollnagel

Institut für Organische Chemie der Technischen Universität Hagenring 30, D-38106 Braunschweig  
 Telefax: Int. + 531/391-5388

B. Ahrens, Prof. Dr. P. G. Jones  
 Institut für Anorganische und Analytische Chemie  
 der Technischen Universität Braunschweig

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (KO 1537/1-1) gefördert. B. K. dankt dem Fonds der Chemischen Industrie für ein Liebig-Stipendium und Prof. Dr. H. Hopf für seine Unterstützung. Wir danken Prof. Dr. C. Müller-Goymann und G. Hildebrandt, Institut für Pharmazeutische Technologie, Braunschweig, für die DSC-Messungen.