

- $w R 2 = 0.2884$  (sämtliche Daten); minimale/maximale Restelektronendichte:  $408/-466 \text{ e nm}^{-3}$ . – Kristallstrukturanalyse von **3**:  $\text{C}_{84}\text{H}_{156}\text{Al}_4\text{N}_4\text{Na}_4\text{O}_{16}\text{Si}_8 + 4/3 \text{ C}_7\text{H}_8$ ,  $M_r = 1902.72 + 4/3 \cdot 92.14$ , kubisch, Raumgruppe  $P\bar{4}3n$ ,  $a = b = c = 2675.6(2)$ ,  $V = 19.1540(2) \text{ nm}^3$ ,  $Z = 6$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.054 \text{ Mg m}^{-3}$ ,  $F(000) = 6544$ ,  $\lambda = 71.073 \text{ pm}$ ,  $T = 153 \text{ K}$ ,  $\mu(\text{MoK}\alpha) = 0.177 \text{ mm}^{-1}$ , Kristallabmessungen:  $0.60 \times 0.55 \times 0.45 \text{ mm}$ ,  $5^\circ \leq 2\theta \leq 45^\circ$ , 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  $w R 2 = 0.1867$  (sämtliche Daten); minimale/maximale Restelektronendichte:  $543/-341 \text{ e nm}^{-3}$ . – Alle Daten wurden auf einem Stoe-Siemens-Huber-Vierkreisdiffraktometer gesammelt. Die Intensitätsmessungen wurden an einem gekühlten Kristall im Öltropfen<sup>[20]</sup> nach der Learn-profile-Methode<sup>[21]</sup> gemessen. Die Strukturen wurden mit direkten Methoden gelöst (SHELXS-90)<sup>[22]</sup> und nach dem Kleinste-Fehlerquadrat-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 Fehlerrichtungen 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 Centre, 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.

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

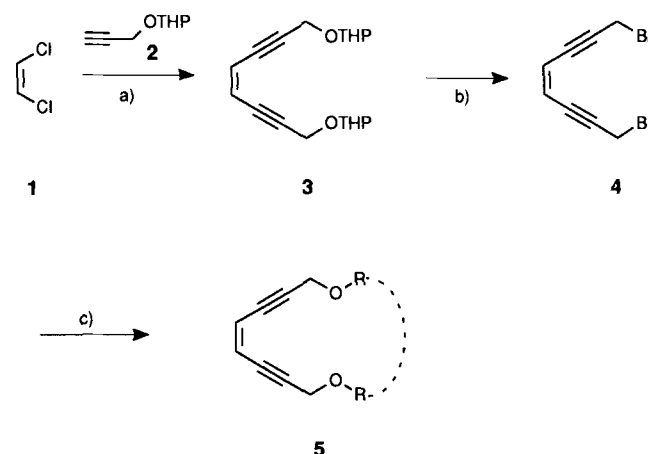
Burkhard König\*, Helli Hollnagel, Birte Ahrens und Peter G. Jones

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>[1]</sup>. Die reaktiven Aryldiradikal-Zwischenstufen entstehen durch die Cyclisierung von Endiinen oder Eninalenen. 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>[2]</sup>. Auf molekularer Ebene kann eine Aktivie-

rung 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 Eninalenen<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 Verdünnungsprinzips 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 = Tetrahydropyranyl) 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)  $\text{PPh}_3$ ,  $\text{Br}_2$ , Dichlormethan, 6 h Raumtemperatur, 77%; c) Dimethylsulfoxid, ROH, KOH (bei **5d**:  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ), Raumtemperatur, 8 h.

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

Produkt	HO-R - - - R-OH	Ausb. [%]	$T[\text{K}]$ [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- <i>p</i> -tert-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

[\*] 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.

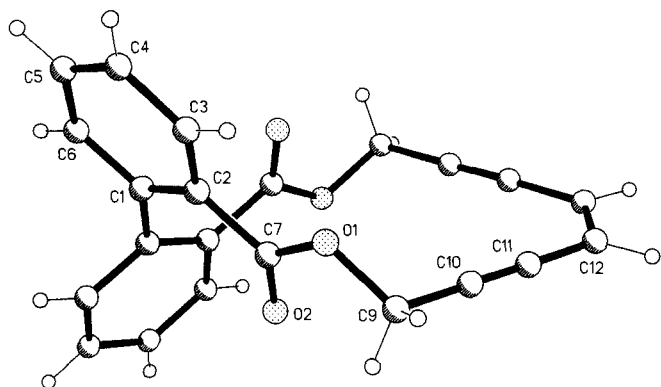


Abb. 1. Struktur von **5a** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: C12–C12A 133.5(3), C10–C11 119.2(2), C1–C1A 149.6(2), C10–C10A 432.1(3), C11–C11A 294.2(3); C10–C11–C12 178.1(2), C12A–C12–C11 124.36(8); Interplanarwinkel der Biaryleinheit 68°.

(Abb. 2)<sup>[9]</sup>; das 2,2'-Bipyridin **5c** reagiert erst bei ca. 510 K<sup>[9]</sup>. Durch die Koordination eines Übergangsmetallions<sup>[10]</sup> durch die 2,2'-Bipyridineinheit ändert sich die Konformation des Makrocyclus: Ohne ein koordinierendes Metallion sollte nach

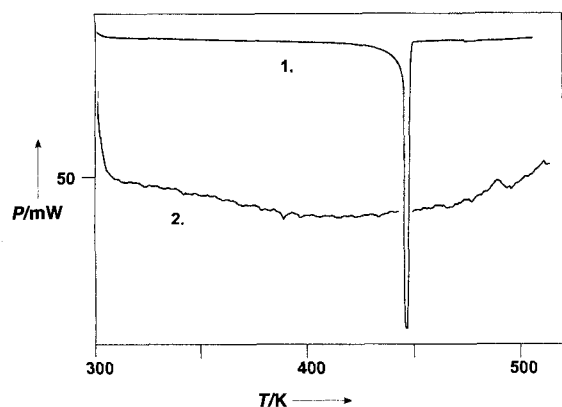
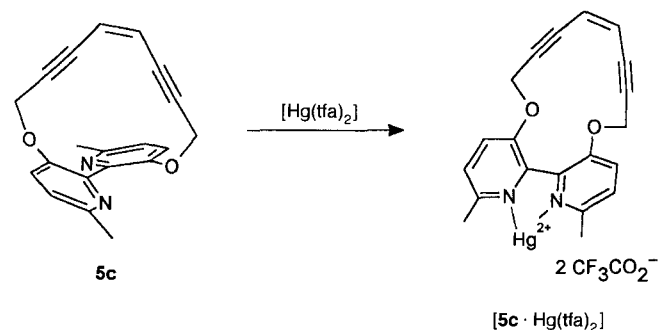


Abb. 2. DSC-Analyse von **5a**. Aufgetragen ist die aufgenommene Leistung  $P$  (endothermer Prozeß) gegen die Temperatur  $T$ . Scan-Geschwindigkeit 10 K min<sup>-1</sup>; 1. erster Heizzyklus; 2. zweiter Heizzyklus.

Kraftfeldrechnungen die weniger gespannte *transoide* Anordnung bevorzugt sein<sup>[11]</sup> (Schema 2). Bei der Zugabe von [Hg(tfa)<sub>2</sub>] (tfa = O<sub>2</sub>CCF<sub>3</sub>) zu einer Suspension von **5c** in Methanol bildet sich augenblicklich eine klare Lösung; die Koordination des Metallions durch die Bipyridineinheit wird durch die signifikanten Änderungen der Signallagen im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum bestätigt. Wegen der unveränderten Symmetrie der Verbindung ist es naheliegend, daß beide Stickstoffatome das Metall-



Schema 2. Koordination von [Hg(CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] durch **5c**.

atom symmetrisch koordinieren. Für die Bildung der Koordinationsverbindung muß das Metallion allerdings zunächst eine Änderung der Konformation der bidentalen 2,2'-Bipyridineinheit zu einer überwiegend *cisoiden* Anordnung bewirken. In dieser Konformation ist das makrocyclische Endiin stärker gespannt<sup>[11]</sup>, so daß die durch DSC bestimmte Cyclisierungstemperatur auf 418 K sinkt<sup>[9]</sup>. Fehlt die für eine feste Metallionenkoordination geeignete 2,2'-Bipyridinbindungsstelle, so wird die Cyclisierungstemperatur durch den Zusatz von [Hg(tfa)<sub>2</sub>] nicht beeinflusst. Die DSC-Analysen von Mischungen aus **5a** und [Hg(tfa)<sub>2</sub>] ergaben, daß diese bei derselben Temperatur exotherm reagieren wie die Reinsubstanz **5a**<sup>[12]</sup>.

Im Unterschied zur hier beschriebenen Aktivierung kann eine Endiineinheit aber auch durch die Bildung einer starren Konformation gegenüber einer thermisch induzierten Cyclisierung stabilisiert werden. So findet mit der Verbindung **5d** beim Erhitzen bis auf 530 K keine exotherme Reaktion statt.

Auch wenn zur Cyclisierung der Verbindungen **5a–d** noch immer hohe Temperaturen nötig sind, läßt sich doch mit nicht-kovalenten Wechselwirkungen, durch die die Konformation der Verbindung beeinflusst wird, eine signifikante Reaktivitätsänderung herbeiführen. Ausgehend von den stark gespannten bicyclischen Endiinen<sup>[13]</sup> sollten Verbindungen entwickelt werden können, deren Cyclisierung sich durch einen chemischen Signalstoff bei Raumtemperatur auslösen ließe.

### Experimentelles

Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Reaktion von **4** mit Nucleophilen: 262 mg (1.0 mmol) **4** wurden in 2 mL DMSO gelöst und zu einer Lösung von 2.0 mmol des entsprechenden Nucleophils (oder 1.0 mmol des entsprechenden Binucleophils) und 4 mmol KOH in 30 mL DMSO bei Raumtemperatur gegeben. Die Reaktionsmischung wurde 6 h gerührt, in 100 mL gesättigte NH<sub>4</sub>Cl-Lösung gegeben und mit Dichlormethan extrahiert. Die organische Phase wurde über MgSO<sub>4</sub> getrocknet, im Vakuum eingedunstet und die Rohprodukte durch Säulenchromatographie an Kieselgel gereinigt.

Eingegangen am 7. Juni,  
veränderte Fassung am 7. August 1995 [Z8066]

**Stichworte:** Biaryle · Endiine · Konformation · Makrocyclen · Supramolekulare Chemie

- [1] a) Übersichtsartikel: K. C. Nicolaou, W.-M. Dai, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1453–1481; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 1387–1416. b) Neuerer Übersichtsartikel zur nichtenzymatischen DNA-Spaltung: G. Prati, J. Bernadon, B. Meunier, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 819–845; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 746–769.
- [2] Ausgewählte Beispiele für Auslösemechanismen: biochemische Reduktion: a) M. F. Semmelhack, J. Gallagher, D. Cohen, *Tetrahedron Lett.* **1990**, *31*, 1521–1522; photochemisch: b) K. Nakatani, S. Ise, S. Maekawa, I. Saito, *ibid.* **1994**, *35*, 605–608; c) J. M. Nuss, M. M. Murphy, *ibid.* **1994**, *35*, 37–40; basen-induziert: d) S. M. Kerwin, *ibid.* **1994**, *35*, 1023–1026; e) M.-J. Wu, C.-F. Lin, J.-S. Wu, H.-T. Chen, *ibid.* **1994**, *35*, 1879–1882; metallioneninduziert: f) B. Warner, S. P. Millar, R. D. Broene, S. L. Buchwald, *Science* **1995**, *269*, 814–816.
- [3] M. E. Maier, *Synlett* **1995**, 13–26.
- [4] L. Brandsma, *Preparative Acetylenic Chemistry*, Springer, Berlin, **1988**, S. 79 ff.
- [5] L. S. Hegedus in *Organometallics in Synthesis* (Hrsg.: M. Schlosser), Wiley, Chichester, **1994**, S. 383 ff.
- [6] M. Schwarz, J. E. Oliver, P. E. Sonnet, *J. Org. Chem.* **1975**, *40*, 2410–2411.
- [7] Kristallstrukturanalyse von **5a** (C<sub>22</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>,  $M_r$  = 342.33): orthorhombisch, Raumgruppe *Pnna*,  $a$  = 1966.9(3),  $b$  = 1024.5(2),  $c$  = 822.6(2) pm,  $V$  = 1.6576(6) nm<sup>3</sup>,  $Z$  = 4,  $\lambda(\text{MoK}\alpha)$  = 0.71073 Å,  $T$  = 143 K. Der endgültige  $wR(F^2)$ -Wert betrug 0.095 für alle 3712 Reflexe mit  $2\theta < 55^\circ$ , konventioneller  $R(F)$ -Wert 0.037, 119 Parameter. Diffraktometer: Stoe STADI-4. Programm: SHELXL-93 (G. M. Sheldrick, Universität Göttingen). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter der Hinterlegungsnummer CSD-401890 angefordert werden.
- [8] H.-G. Elias, *Makromoleküle*, Bd. 1, Hüthig & Wepf, Basel, **1990**, S. 817–820.
- [9] Die thermisch induzierte Cyclisierung der Verbindungen wird von einer radikalischen Polymerisation begleitet. Werden die Verbindungen in Decalin oder Ethylenglycol erhitzt, so läßt sich das Abfangprodukt der Bergman-Cyclisierung NMR-spektroskopisch, durch hochauflösende Massenspektrometrie und

Tabelle 2. Ausgewählte spektroskopische Daten[a] der Verbindungen 4, 5 und 6.

4: Öl;  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta$  = 4.15 (s, 4H), 5.92 (s, 2H);  $^{13}\text{C-NMR}$ :  $\delta$  = 14.8 (–), 83.5 ( $\text{C}_q$ ), 92.2 ( $\text{C}_q$ ), 120.1 (+); MS (70 eV):  $m/z$  (%): 260/262/264 (10/20/10) [ $M^+$ ], 181/183 (60/60) [ $M^+ - \text{Br}$ ], 102 (100)

5a: klare Kristalle, Schmp. 170 °C (Zers.);  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta$  = 4.70 (d,  $^2J$  = 15.1 Hz, 2H), 4.94 (d,  $^2J$  = 15.1 Hz, 2H), 5.77 (s, 2H), 7.18 (dd,  $^3J$  = 7.5,  $^4J$  = 1.1 Hz, 2H), 7.44 (dt,  $^3J$  = 7.4,  $^4J$  = 1.2 Hz, 2H), 7.57 (dt,  $^3J$  = 7.4,  $^4J$  = 1.2 Hz, 2H), 8.16 (dd,  $^3J$  = 7.4,  $^4J$  = 1.2 Hz, 2H);  $^{13}\text{C-NMR}$ :  $\delta$  = 52.2 (–), 83.0 ( $\text{C}_q$ ), 91.4 ( $\text{C}_q$ ), 119.2 (+), 127.2 (+), 128.0 ( $\text{C}_q$ ), 130.0 (+), 130.4 (+), 132.2 (+), 144.3 ( $\text{C}_q$ ); MS (70 eV):  $m/z$  (%): 342 (16) [ $M^+$ ], 225 (100);  $\text{C}_{22}\text{H}_{14}\text{O}_4$  (342.4); ber. C 77.18, H 4.12; gef. C 76.82, H 4.04

5b: weißer Feststoff, Schmp. 160 °C (Zers.);  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta$  = 4.77 (d,  $^2J$  = 16.0 Hz, 2H), 4.88 (d,  $^2J$  = 16.0 Hz, 2H), 5.84 (s, 2H), 6.92 (d,  $^3J$  = 7.6 Hz, 2H), 7.03 (dt,  $^3J$  = 7.3,  $^4J$  = 1.1 Hz, 2H), 7.22 (dd,  $^3J$  = 7.2,  $^4J$  = 1.8 Hz, 2H), 7.33 (m, 2H);  $^{13}\text{C-NMR}$ :  $\delta$  = 56.4 (–), 85.0 ( $\text{C}_q$ ), 93.4 ( $\text{C}_q$ ), 111.3 (+), 121.0 (+), 121.1 (+), 128.5 ( $\text{C}_q$ ), 128.7 (+), 131.5 (+), 155.2 ( $\text{C}_q$ ); HR-MS (EI):  $m/z$ : 286.099 [ $M^+$ ], ber. für  $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{O}_2$ : 286.099]

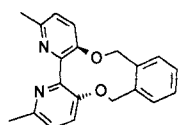
5c: weißer Feststoff;  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  = 2.42 (s, 6H), 4.18 und 4.19 (s, 4H), 5.39 (s, 2H), 6.50 (d,  $^3J$  = 8.5 Hz, 2H), 6.61 (d,  $^3J$  = 8.5 Hz, 2H);  $^{13}\text{C-NMR}$ :  $\delta$  = 23.6 (+), 56.5 (–), 85.4 ( $\text{C}_q$ ), 92.6 ( $\text{C}_q$ ), 119.5 (+), 121.2 (+), 123.4 (+), 147.3 ( $\text{C}_q$ ), 150.0 ( $\text{C}_q$ ), 150.6 ( $\text{C}_q$ );  $^1\text{H-NMR}$  ( $[\text{D}_4]\text{Methanol}$ ):  $\delta$  = 2.50 (s, 6H), 4.82 und 5.00 (d,  $^2J$  = 16.2 Hz, 4H), 5.94 (s, 2H), 7.31 (d,  $^3J$  = 8.5 Hz), 7.46 (d,  $^3J$  = 8.5 Hz); MS (CI,  $\text{NH}_3$ , negativ):  $m/z$  (%): 316 (100) [ $M^+$ ];  $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_2$  (316.4); ber. C 75.93, H 5.10, N 8.85; gef. C 75.73, H 5.27, N 8.82

[5c:  $\text{Hg}(\text{tfa})_2$ ]:  $^1\text{H-NMR}$  ( $[\text{D}_4]\text{Methanol}$ ):  $\delta$  = 2.74 (s, 6H), 5.05 (br. s, 4H), 6.04 (s, 2H), 7.68 (d,  $^3J$  = 8.7 Hz), 7.84 (d,  $^3J$  = 8.7 Hz);  $^{13}\text{C-NMR}$ :  $\delta$  = 26.6 (+), 57.5 (–), 85.3 ( $\text{C}_q$ ), 91.5 ( $\text{C}_q$ ), 119.0 (+), 120.6 (+), 122.4 (+), 147.7 ( $\text{C}_q$ ), 150.4 ( $\text{C}_q$ ), 150.6 ( $\text{C}_q$ ); MS (ESI):  $m/z$  (%): 631.07 (15) [ $5c\text{-Hg}(\text{tfa})^+$ ];  $\text{C}_{24}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_6\text{F}_6\text{Hg}$  (742.9); ber. C 38.80, H 2.17, N 3.77; gef. C 38.50, H 2.10, N 3.43

5d: weißer Feststoff, Schmp. > 300 °C;  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta$  = 1.19 (br. s, 36H), 3.35 (d,  $^2J$  = 12.7 Hz, 4H), 4.39 (d,  $^2J$  = 12.7 Hz, 4H), 4.85 (s, 4H), 5.99 (s, 2H), 6.97 (s, 4H), 7.09 (s, 4H), 8.60 (s, 2H);  $^{13}\text{C-NMR}$ :  $\delta$  = 31.2 (+), 31.5 (+), 32.5 (–), 33.8 ( $\text{C}_q$ ), 34.2 ( $\text{C}_q$ ), 63.3 (–), 84.9 ( $\text{C}_q$ ), 91.3 ( $\text{C}_q$ ), 118.9 (+), 125.2 (+), 126.0 (+), 127.6 ( $\text{C}_q$ ), 128.4 ( $\text{C}_q$ ), 134.3 ( $\text{C}_q$ ), 141.8 ( $\text{C}_q$ ), 148.1 ( $\text{C}_q$ ), 150.1 ( $\text{C}_q$ ); MS (70 eV):  $m/z$  (%): 748 (0.5) [ $M^+$ ], 648 (100);  $\text{C}_{52}\text{H}_{60}\text{O}_4$  (748.4); ber. C 83.37, H 8.08; gef. C 83.24, H 8.10

6: weißer Feststoff, Schmp. 110 °C;  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz):  $\delta$  = 2.49 (s, 6H), 5.19 (br. s, 4H), 7.02 (d,  $^3J$  = 8.3 Hz), 7.29 (d,  $^3J$  = 8.3 Hz), 7.31 (m, 4H);  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz):  $\delta$  = 23.9 (+), 71.5 (–), 123.2 (+), 123.3 (+), 129.2 (+), 131.3 (+), 135.5 ( $\text{C}_q$ ), 147.4 ( $\text{C}_q$ ), 151.3 ( $\text{C}_q$ ), 152.4 ( $\text{C}_q$ ); HR-MS (EI):  $m/z$ : 318.136 [ $M^+$ ]; ber. für  $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_2$ : 318.136]

[a]  $^1\text{H-NMR}$ : 400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , TMS;  $^{13}\text{C-NMR}$ : 100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ; die Multiplizität der  $^{13}\text{C-NMR}$  Signale wurde durch die DEPT-Technik ermittelt und wie folgt angegeben: (+) für  $\text{CH}_3$ - und  $\text{CH}$ -Gruppen, (–) für  $\text{CH}_2$ -Gruppen und  $\text{C}_q$  für quartäre Kohlenstoffatome.



6

dünnschichtchromatographisch identifizieren (siehe Tabelle 2). Das Abfangprodukt der Cyclisierung von 5c, Verbindung 6, wurde für Vergleichszwecke aus 3,3'-Dihydroxy-6,6'-dimethyl-2,2'-bipyridin und  $\alpha,\alpha'$ -Dibrom- $\alpha$ -xylol unabhängig synthetisiert.

[10] a) Weitere Beispiele für die Beeinflussung von Molekülkonformationen durch die Koordination von Metallionen: T. R. Kelly, M. C. Bowyer, K. V. Bhaskar, D. Bebbington, A.

Garcia, F. Lang, M. H. Kim, M. P. Jette, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 3657–3658. b)  $\text{Hg}^{2+}$  wurde verwendet, da es sehr stabile 2,2'-Bipyridin(bipy)-Komplexe bildet:  $[\text{Hg}^{2+}(\text{bipy})]$ :  $\lg k = 9.6$ ;  $[\text{Hg}^{2+}(\text{bipy})_2]$ :  $\lg k = 7.1$ ; F. Vögtle, *Supramolecular Chemistry*, Wiley, Chichester, **1991**, S. 18. c) Die Konformationsänderung einer 2,2'-Bipyridineinheit durch die Koordination eines Übergangsmetallions ist bereits genutzt worden, um die Transporteigenschaften eines synthetischen, allosterischen Rezeptors zu beeinflussen: J. Rebek, Jr., R. V. Wattle, *J. Heterocycl. Chem.* **1980**, *17*, 749–751; d) J. Rebek, Jr., R. V. Wattle, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 4853–4854.

[11] Die Rechnungen wurden mit dem Programm SPARTAN auf einer Silicon Graphics Workstation durchgeführt. Als Kraftfelder wurden Sybil und MM2 verwendet.

[12] Um die möglichen Einflüsse der Feststoffmorphologie auf die Reaktivität der Substanzen zu untersuchen, wurden DSC-Analysen von Einkristallen und Pulvern von 5a durchgeführt. Die hierbei gemessenen Temperaturen der exothermen Reaktion waren identisch.

[13] Die Reaktivität eines [7.3.1]Bicyclotridecendiins ist außerordentlich empfindlich gegenüber kleinen Konformationsänderungen; siehe auch Lit. [3].

## Kommensurables Einfrieren von *n*-Alkanen im Silicalit\*\*

Willy J. M. van Well, Jillus P. Wolthuisen, Berend Smit, Jan H. C. van Hooff und Rutger A. van Santen\*

Vor kurzem durchgeführte Computersimulationen wiesen auf das Auftreten einer Art Phasenübergang bei der Adsorption von *n*-Alkanen in Zeolithen hin<sup>[1]</sup>. Der beschriebene Übergang besteht im kommensurablen Einfrieren bestimmter *n*-Alkane in den Zickzack-Kanälen des Silicalits. Es wurde gezeigt, daß jene *n*-Alkane, die gerade in die Zickzack-Kanäle passen – *n*-Hexan und *n*-Heptan –, erst unter Bildung einer kommensurablen Struktur in den Zickzack-Kanälen eingefroren werden müssen, bevor Beladungen erhalten werden können, die größer sind als die Hälfte der Maximalbeladung. Wegen des zusätzlichen Entropieverlustes ist ein höherer Druck zum Einfrieren der Moleküle in den Kanälen nötig. Dieser zusätzlich notwendige Druck macht sich in einer Stufe in den Adsorptionsisothermen bemerkbar. Der Übergang wird in dieser Form auch in den experimentell bestimmten Adsorptionsisothermen von *n*-Hexan und *n*-Heptan im Silicalit beobachtet<sup>[2–4]</sup>. In Übereinstimmung mit dem zusätzlichen Entropieverlust zeigen die Adsorptionsisothermen von *n*-Hexan eine Temperaturabhängigkeit dieser Stufe<sup>[2, 3, 5]</sup>. Wir untersuchten das Verhalten von *n*-Alkanen als Adsorbat im Silicalit mit der temperaturprogrammierten Desorption (TPD) und diskutieren hier die dabei erhaltenen Ergebnisse; außerdem vergleichen wir jene *n*-Alkane, für die ein kommensurables Einfrierverhalten vorhergesagt wurde, mit jenen, für die dies nicht der Fall war.

Die Synthese des Silicalits wurde in Lit.<sup>[6]</sup> beschrieben. Die Elementaranalyse ergab ein Si/Al-Verhältnis von größer als 4000 und ein Si/Na-Verhältnis von 529. Gemäß der Röntgenbeugung war die Probe hochkristallin. Calciniert wurde in situ durch eine einstündige Behandlung in einem Setaram-TG-DSC-111-Gerät, in dem auch die Adsorptions- und Desorptionsmessungen durchgeführt wurden, in einer Mischung aus Helium und Luft (5%  $\text{O}_2$ ) bei 943 K. Die flüssigen Sorbate *n*-Pentan bis *n*-Decan wurden von Janssen Chimica (Geel, Belgien) bezogen. Ihre Reinheit war 99% oder größer; *n*-Butan 3.5 (Reinheit 99.95%) wurde von Hoek Loos (Schiedam, Niederlande) erhalten.

Die Adsorption in den Silicalith wurde bei Raumtemperatur durchgeführt, indem das gasförmige Sorbat (*n*-Butan) oder ein mit dem Dampf des flüssigen Sorbats gesättigter Heliumstrom mit einem reinen Heliumstrom von etwa  $1.8 \text{ L h}^{-1}$  gemischt wurden. Der Fluß des *n*-Butan-Stroms und des mit Sorbat gesättigten Heliumstroms betrug jeweils etwa  $0.6 \text{ L h}^{-1}$ . Somit wird die Adsorption bei einem relativen Adsorbatdruck im Heliumstrom von höchstens 0.25 durchgeführt. Die Sättigung wurde im Falle des *n*-Butans innerhalb weniger Minuten erreicht; die Sättigung der Probe mit *n*-Decan dauerte dagegen 24 Stunden. Die mit den verschiedenen Sorbaten erhaltenen höchsten Beladungen und die Mikroporen-Volumina, die auf der Basis dieser Maximalbeladungen berechnet wurden, sind in Tabelle 1

[\*] Prof. Dr. R. A. van Santen, Ir. W. J. M. van Well, Ing. J. P. Wolthuisen, Prof. Dr. Ir. J. H. C. van Hooff  
Schuit Institute of Catalysis, Laboratory of Inorganic Chemistry and Catalysis  
Eindhoven University of Technology  
Postfach 513  
NL-5600 MB Eindhoven (Niederlande)  
Telefax: Int. + 40/2455054  
Dr. Ir. B. Smit, Shell Research B.V.  
Koninklijke/Shell Laboratorium, Amsterdam (Niederlande)

[\*\*] W. J. M. van Well dankt der Stichting Scheikundig Onderzoek in den Niederlanden (SON) für ihre Unterstützung.