

Experimentelles

Lösungsreaktionen: 20 mmol **2** (Aldrich) und 22 mmol **1a–d** (aus Acetessigester und dem jeweiligen Amin erhalten) werden in 100 mL Methanol gelöst und 3 h unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wird bis zur beginnenden Kristallisation Wasser zugegeben und über Nacht auf 0 °C gekühlt. Die Kristalle werden abgesaugt und getrocknet. Bei **3c** wird vor der Kristallisation aus Methanol zur Trockene eingedampft und der feste Rückstand 5 min geschmolzen, um die Wasserabspaltung zu vervollständigen.

Zur entsprechenden Reaktion von **4** mit **2** wird 1.5 h in 30 mL Xylo (Isomerengemisch) unter Rückfluß erhitzt, das Lösungsmittel abgedampft und der Rückstand aus Ethanol umkristallisiert.

Festkörperreaktionen: Für die Versuche in der temperierbaren Kugelmühle (Retsch MM2000) werden 2.00 mmol **1a–d** oder **4** und 2.00 mmol **2** (Schmp. 111 °C) 3 h mit 20–30 Hz im 10-mL-Edelstahlmahlbecher mit zwei Edelstahlkugeln (6.5 g) bei den angegebenen Temperaturen gemahlen. Die staubtrockenen Pulver werden bei 80 °C vom Reaktionswasser befreit. **3c** liegt im 2:3-Gemisch mit seinem Vorprodukt **8** vor und wird nach 5 min Heizen auf 150 °C zur Vervollständigung der Wasserabspaltung rein erhalten.

Eingegangen am 2. März 1999 [Z13097]

International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 2896–2899

Stichwörter: Abfallvermeidung · Festkörperreaktionen · Kaskadenreaktionen · Stickstoffheterocyclen

- [1] F. Toda in *Comprehensive Supramolecular Chemistry*, Vol. 6 (Hrsg.: D. D. McNicol, F. Toda, R. Bishop), Pergamon, Oxford, **1996**, S. 465–516.
- [2] J. Schmeyers, F. Toda, J. Boy, G. Kaupp, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1998**, 989.
- [3] a) G. Kaupp in *Comprehensive Supramolecular Chemistry*, Vol. 8 (siehe auch Farabbildungen 3–22) (Hrsg.: J. E. D. Davies, J. A. Ripmeester), Pergamon, Oxford, **1996**, S. 381–423; b) G. Kaupp, *Chem. Unserer Zeit* **1997**, *31*, 129–139 (englische Übersetzung: <http://kaupp.chemie.uni-oldenburg.de>); c) G. Kaupp, A. Kuse, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1998**, *313*, 361; d) G. Kaupp, J. Schmeyers, M. Haak, T. Marquardt, A. Herrmann, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1996**, *276*, 315; e) G. Kaupp, A. Herrmann, *J. Prakt. Chem.* **1997**, *339*, 256; f) A. Herrmann, G. Kaupp, T. Geue, U. Pietsch, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1997**, *293*, 261.
- [4] Die häufig gebrauchten Begriffe „Tandem“ (keine zeitliche Abfolge!) oder „Domino“ (Brettspiel mit 28 zweigeteilten Platten unterschiedlicher Punktzahl) sind für sich gegenseitig nicht beeinflussende sequentielle Reaktionen nicht treffend. „Kaskaden“ beschreiben dagegen sequentielle oder stufenweise Ereignisse.
- [5] a) G. Kaupp, K. Sailer, *J. Prakt. Chem.* **1996**, *338*, 47; G. Kaupp, K. Sailer, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 917; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 933; b) G. Kaupp, U. Pogoda, A. Atfah, H. Meier, A. Vierengel, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 783; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 768; c) G. Kaupp, in *Photochemical Key Steps in Organic Synthesis*, (Hrsg.: J. Mattay, A. Griesbeck), VCH, Weinheim, **1994**, S. 224–225; d) S. N. Denisenko, E. Pasch, G. Kaupp, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1397; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 1381; e) G. Kaupp, *Top. Curr. Chem.* **1989**, *146*, 57–98; f) G. Kaupp, H. Voss, H. Frey, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 1327; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 1280; g) G. Kaupp, M. Stark, *Angew. Chem.* **1977**, *89*, 555; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1977**, *16*, 552; h) G. Kaupp, H. Rösch, *Angew. Chem.* **1976**, *88*, 185; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1976**, *15*, 163; i) G. Kaupp, U. Pogoda, J. Schmeyers, *Chem. Ber.* **1994**, *127*, 2249.
- [6] a) F. Tietze, U. Beifuss, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 137; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 131; b) F. Tietze, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 115; c) S. E. Denmark, A. Thorarensen, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 137; d) J. D. Winkler, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 167; e) I. Ryu, N. Sonoda, D. P. Curran, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 177; f) P. J. Parsons, C. S. Penkett, A. J. Shell, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 195; g) K. K. Wang, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 207; h) A. Padwa, M. D. Weingarten, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 223; i) M. Malacria, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 289; j) G. A. Molander, C. R. Harris,

Chem. Rev. **1996**, *96*, 307; k) B. B. Snider, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 339; l) E. Negishi, C. Coperet, S. Ma, S. Y. Liou, F. Liu, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 365.

- [7] *cis*-1,2-Diacetylethen und **1a** wurden in Benzol mit analogem Ergebnis (80% Ausbeute) umgesetzt: G. Adembri, A. M. Celli, A. Segà, *J. Heterocycl. Chem.* **1997**, *34*, 541.
- [8] Alle neuen Verbindungen ergaben zutreffende IR-, ¹H-NMR-, ¹³C-NMR- und (hochauflöste) Massenspektren, z. B. **3b**: IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1691 cm⁻¹ (C=O); ¹H-NMR (*CDCl*₃, 300 MHz): δ = 8.00 (d, 2H), 7.35 (m, 8H), 4.22 (s, 2H), 3.54 (s, 3H), 3.41 (s, 3H), 2.61 (s, 3H); ¹³C-NMR (*CDCl*₃, 75 MHz): δ = 199.12, 165.93, 137.43, 136.91, 133.13, 132.53, 131.33, 130.66 (2C), 128.43 (2C), 128.36 (2C), 128.01 (2C), 127.87, 115.10, 110.13, 50.24, 36.53, 31.77, 12.01; HR-MS: ber. für *C*₂₂*H*₂₁*NO*₂: 347.1521; gef.: 347.1521. – **5**: IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1695 (C=O), 1652 cm⁻¹ (C=O); ¹H-NMR (*CDCl*₃, 300 MHz): δ = 8.03 (d, 2H), 7.51 (m, 3H), 7.30 (m, 3H), 7.11 (m, 7H), 4.42 (s, 2H), 2.69 (t, *J* = 6.05 Hz, 2H), 2.48 (t, *J* = 6.6 Hz, 2H), 2.14 (quint, *J* = 6.05 Hz, 2H); ¹³C-NMR (*CDCl*₃, 75 MHz): δ = 198.69, 195.12, 144.55, 137.67, 137.51, 132.71, 130.71, 130.31 (2C), 129.07 (3C), 128.48 (2C), 128.39 (2C), 128.19 (2C), 127.92, 127.80 (2C), 127.43, 119.16, 114.19, 38.33, 35.95, 23.70, 23.26; HR-MS: ber. für *C*₂₈*H*₂₃*NO*₂: 405.1667; gef.: 405.1698. – **11**: IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3305 (NH, scharf), 1680 (sh, C=O), 1658 (C=O), 1270, 1218 cm⁻¹ (C=S); ¹H-NMR (*CDCl*₃/[D₆]DMSO ca. 4:1, 300 MHz): δ = 8.08 (2NH), 7.52 (d, 2ArH), 7.01 (d, 2ArH), 6.40 (s, 1H), 2.82 (s, 3H); ¹³C-NMR (*CDCl*₃/[D₆]DMSO, 75 MHz): δ = 180.2, 164.3, 152.7, 141.2, 131.2 (2C), 130.6 (2C), 124.3, 119.6, 101.4, 25.3; HR-MS: ber. für *C*₁₂*H*₁₀*BrN*₃*O*₂*S*: 340.9684; gef.: 340.9687.

- [9] Berechnet mit SpecTool for Windows, Version 2.1, Chemical Concepts GmbH, Weinheim, **1994**.
- [10] a) G. Kaupp, J. Schmeyers, J. Boy, *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 2467; b) G. Kaupp, J. Boy, J. Schmeyers, *J. Prakt. Chem.* **1998**, *340*, 346.
- [11] J. C. J. Bart, G. M. J. Schmidt, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1978**, *97*, 231.
- [12] V. Bertolasi, P. Gilli, V. Ferretti, G. Gilli, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1998**, *54*, 50.
- [13] P. C. Thieme, E. Hädicke, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1978**, 227.

Neuartige Fluoreszenzsonden für Singulett-Sauerstoff**

Naoki Umezawa, Kumi Tanaka, Yasuteru Urano, Kazuya Kikuchi, Tsunehiko Higuchi und Tetsuo Nagano*

Dem Singulett-Sauerstoff (¹O₂), einem angeregten Zustand des molekularen Sauerstoffs, kommt als chemischem und biologischem Oxidationsmittel großes Interesse zu. Die chemische Reaktivität von ¹O₂ ist gut untersucht, weil ¹O₂ für die organische Synthese nützlich ist und eine einzigartige Reaktivität zeigt.^[1] Singulett-Sauerstoff hat in vivo eine große Bedeutung als toxische Spezies,^[2] da er biologisch relevante

[*] Prof. T. Nagano, Dr. N. Umezawa, K. Tanaka, Dr. Y. Urano, Dr. K. Kikuchi, Dr. T. Higuchi
Graduate School of Pharmaceutical Sciences
Universität Tokyo
7-3-1 Hongo, Bunkyo-ku, 113-0033 (Japan)
Fax: (+81) 3-5841-4855
E-mail: tlong@mol.f.u-tokyo.ac.jp

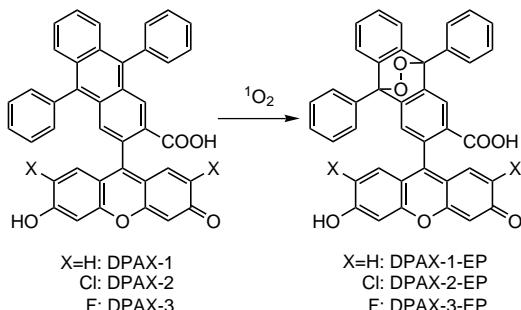
[**] Diese Arbeit wurde durch das japanische Ministerium für Erziehung, Wissenschaften, Sport und Kultur gefördert. N.U. dankt der japanischen Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften für ein Forschungsstipendium für junge Naturwissenschaftler.

Verbindungen wie DNA, Proteine und Lipide zu oxidieren vermag. Seine Reaktivität gegenüber DNA-Basen ist besonders von Foote et al.^[3] sehr intensiv untersucht worden. Des Weiteren berichteten Sies et al. und andere, daß $^1\text{O}_2$ als Aktivator bei der Genexpression eine Rolle spielt.^[4]

Obwohl viele $^1\text{O}_2$ -Fänger bekannt sind,^[5] ist es wegen seiner kurzen Lebensdauer nach wie vor schwierig, in biologischen Systemen erzeugtes $^1\text{O}_2$ nachzuweisen. Das am häufigsten verwendete Auffangreagens für $^1\text{O}_2$ ist 9,10-Diphenylanthracen (DPA), das schnell und selektiv mit $^1\text{O}_2$ zum thermostabilen Endoperoxid reagiert mit einer Geschwindigkeitskonstante $k = 1.3 \times 10^6 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$.^[6] Die Abnahme der Absorption bei 355 nm wird als Maß für die Bildung des Endoperoxids herangezogen. Es wurden viele wasserlösliche DPA-Derivate entwickelt,^[7] aber die Auffangreaktion von $^1\text{O}_2$ durch Wasser macht die Anwendung dieser Verbindungen auf biologische Systeme schwierig. Steinbeck et al. erreichten den direkten Nachweis der Bildung von $^1\text{O}_2$ durch Phagocyten mit DPA durch Modifizierung der Methode unter Vermeidung des $^1\text{O}_2$ -Quenchprozesses.^[8]

DPA-Derivate sind als Sonden nicht sehr empfindlich, weil der Nachweis auf einer Absorptionsmessung beruht. Um die Empfindlichkeit zu verbessern, entwickelten und synthetisierten wir neuartige fluorometrische Sonden für $^1\text{O}_2$. Im allgemeinen sind Fluoreszenzmessungen empfindlicher und daher in bildgebenden Verfahren leichter einsetzbar, so wird z. B. Fura-2 für die Abbildung von Ca^{2+} -Konzentrationsverteilungen verwendet.

Wir synthetisierten 9-[2-(3-Carboxy-9,10-diphenyl)anthryl]-6-hydroxy-3H-xanthen-3-on (DPAX-1, Schema 1) als eine Fluoreszenzsonde für $^1\text{O}_2$. Als Fluorophor wählten wir



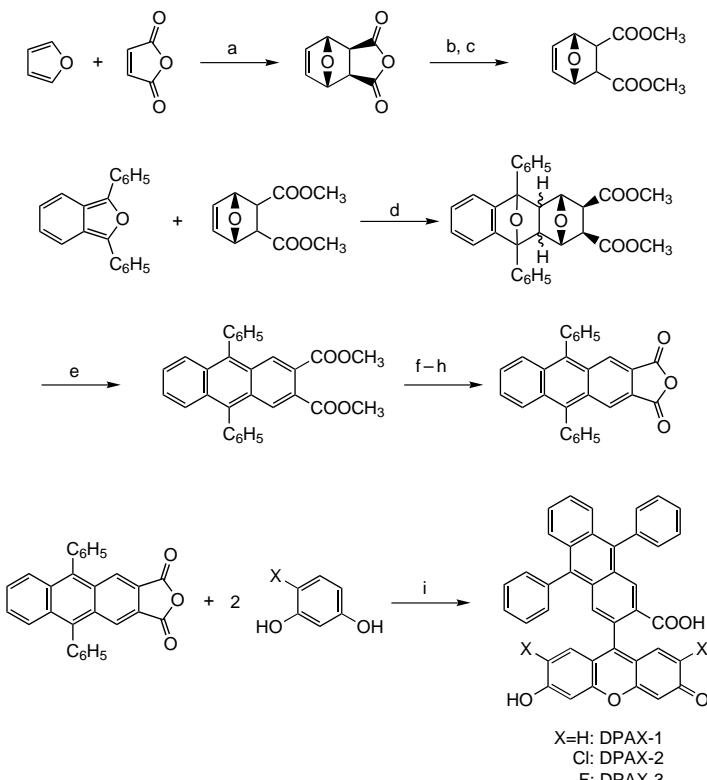
Schema 1. Reaktion von DPAX-Verbindungen mit $^1\text{O}_2$.

Fluorescein, weil es in wässriger Lösung eine hohe Fluoreszenzquantenausbeute hat und bei großen Wellenlängen angeregt werden kann. Für biologische Anwendungen ist eine Anregung mit sichtbarem Licht vorzuziehen, um Zellschädigungen und Autofluoreszenz auf geringstmöglichen Niveau zu halten. Wir kuppeln also diesen Fluorophor mit dem reaktiven Zentrum von DPA. Wird das so gebildete DPAX mit $^1\text{O}_2$ zum DPAX-Endoperoxid (DPAX-EP) umgesetzt, so hat dies großen Einfluß auf die Konjugation zwischen der DPA-Struktur und dem Xanthenring, so daß eine Veränderung in den Fluoreszenzeigenschaften zu erwarten ist.

Es ist bekannt, daß die Fluoreszenzintensität von Fluoresceinderivaten unter sauren Bedingungen als Folge der Protonierung des Phenolat-Sauerstoffatoms zurückgeht. Um die

Fluoreszenzintensität bei physiologischen pH-Werten zu stabilisieren, führten wir in den 2- und 7-Positionen des Xanthenchromophors elektronenziehende Gruppen ein, und zwar Cl (\rightarrow DPAX-2) und F (\rightarrow DPAX-3). Diese Substitution erniedrigte den $\text{p}K_a$ -Wert der phenolischen Hydroxygruppe.

DPAX-1, DPAX-2 und DPAX-3 wurden gemäß Schema 2 synthetisiert. Die entsprechenden Endoperoxide wurden mit chemisch erzeugtem $^1\text{O}_2$ ($\text{MoO}_4^{2-}/\text{H}_2\text{O}_2$) hergestellt. Die



Schema 2. Synthesen von DPAX-Verbindungen. a) THF , Raumtemperatur, 46%; b) H_2O , Raumtemperatur, 98%; c) CH_3I , Cs_2CO_3 , Aceton, Raumtemperatur, 56%; d) CHCl_3 , Rückfluß, quantitative Ausbeute; e) H_2SO_4 , CH_2Cl_2 , Rückfluß, 41%; f) Dioxan, KOH , CH_3OH , Rückfluß, 91%; g) HCl , H_2O , Raumtemperatur, quantitative Ausbeute; h) Ac_2O , Rückfluß, 97%; i) $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$, $80\text{--}85^\circ\text{C}$ (DPAX-1 (43%) und DPAX-2 (59%) oder 150°C (DPAX-3 (63%))).

Fluoreszenzparameter sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Diese Werte wurden unter basischen Bedingungen gemessen, da die Verbindungen im deprotonierten Zustand eine starke Fluoreszenz zeigen. Absorptionsmaxima (A), molare Absorptionskoeffizienten (ϵ) und Emissionsmaxima (E_m) unterschieden sich für die DPAX- und DPAX-EP-Verbindungen

Tabelle 1. Absorptions- und Fluoreszenzeigenschaften von DPAX- und DPAX-EP-Verbindungen.^[a]

	A [nm]	ϵ [$\times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$]	E_m [nm]	Φ_f
DPAX-1	493	6.1	516	0.007
DPAX-1-EP	494	7.9	515	0.53
DPAX-2	507	5.7	524	0.006
DPAX-2-EP	506	8.9	527	0.66
DPAX-3	493	7.6	514	0.006
DPAX-3-EP	494	6.7	515	0.70

[a] Alle Daten wurden bei 20°C in 0.1M NaOH (0.1% DMSO) gemessen.

kaum. Die Fluoreszenzquantenausbeuten (Φ_f) wurden jedoch deutlich beeinflußt: Die DPAX-Verbindungen fluoreszieren fast nicht. Die DPAX-EPs hingegen stark. Die Absorptions- und Emissionsmaxima der chlorierten Verbindung DPAX-2-EP waren im Vergleich zu denen der anderen Verbindungen zu längeren Wellenlängen verschoben.

Wir untersuchen die pH-Abhängigkeit der Fluoreszenzintensitäten für die DPAX-EPs (Abbildung 1). Die Fluoreszenzintensitäten nahmen unter sauren Bedingungen stark ab. Die pK_a -Werte von DPAX-1-EP, DPAX-2-EP und DPAX-3-EP betragen 6.6, 5.7 bzw. 5.3. Im Gegensatz zum raschen Abfall der Fluoreszenzintensität von DPAX-1-EP unterhalb pH 8 war die Intensität von DPAX-2-EP und DPAX-3-EP oberhalb pH 7 stabil. DPAX-2 und DPAX-3 sollten demnach als Sonden unter neutralen Bedingungen geeignet sein.

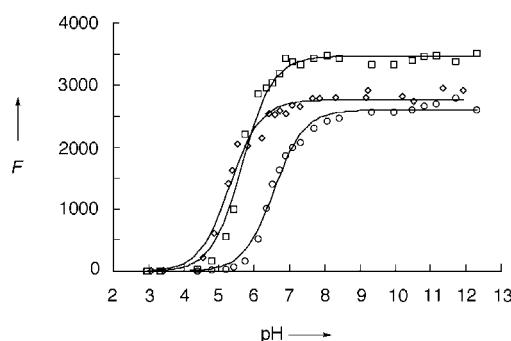


Abbildung 1. Einfluß des pH-Werts auf die Fluoreszenzintensität von DPAX-EPs. Die DPAX-EPs ($1 \mu\text{M}$; 0.1% DMSO als zusätzliches Lösungsmittel) wurden zu Natriumphosphatlösungen (0.1M) verschiedener pH-Werte gegeben. Die Fluoreszenzintensität der DPAX-EPs wurde bei 515, 530 und 515 nm unter Anregung bei 495, 505 bzw. 494 nm gemessen. ○: DPAX-1-EP, □: DPAX-2-EP, △: DPAX-3-EP. F = Fluoreszenzintensität (willkürliche Einheiten).

Als nächstes versuchten wir, mit DPAX-2 eine chemische $^1\text{O}_2$ -Erzeugung nachzuweisen. Das System $\text{MoO}_4^{2-}/\text{H}_2\text{O}_2$ wurde auch hierfür als Quelle für $^1\text{O}_2$ gewählt. Die Reaktion wurde bei einem pH-Wert von 10.5 durchgeführt, weil das $\text{MoO}_4^{2-}/\text{H}_2\text{O}_2$ -System nur unter basischen Bedingungen zufriedenstellend funktioniert.^[9] Wasserstoffperoxid (Endkonzentration: 20 mM) wurde stündlich zu einer Pufferlösung von DPAX-2 ($10 \mu\text{M}$; 0.1% DMSO) und MoO_4^{2-} (1 mM) gegeben; die Reaktion von MoO_4^{2-} mit H_2O_2 ist langsam und wird durch überschüssiges H_2O_2 inhibiert. Die Anregungs- und Emissionsspektren von DPAX-2 sind in Abbildung 2 wiedergegeben. Jedes Spektrum wurde 1 h nach Zusatz von H_2O_2 gemessen. Die Fluoreszenzintensität nahm mit der Bildung von $^1\text{O}_2$ dosisabhängig zu. Eine Fluoreszenzzunahme wurde auch bei pH 7.4 mit 3-(4-Methyl-1-naphthyl)propionsäureendoperoxid (EP-1) als $^1\text{O}_2$ -Quelle beobachtet.^[10] Diese Ergebnisse zeigen, daß DPAX-2 sowohl unter basischen als auch unter neutralen wäßrigen Bedingungen eine funktionierende Sonde ist. Zusätzlich bestätigten wir die Bildung von DPAX-2-EP in diesen Reaktionen durch HPLC. Durch Umsetzung mit H_2O_2 , Superoxid oder Stickoxid, die alle in biologischen Systemen entstehen, wurde die Fluoreszenzintensität nicht beeinflußt. Damit wurde die Selektivität von DPAX-2 bezüglich $^1\text{O}_2$ bestätigt.

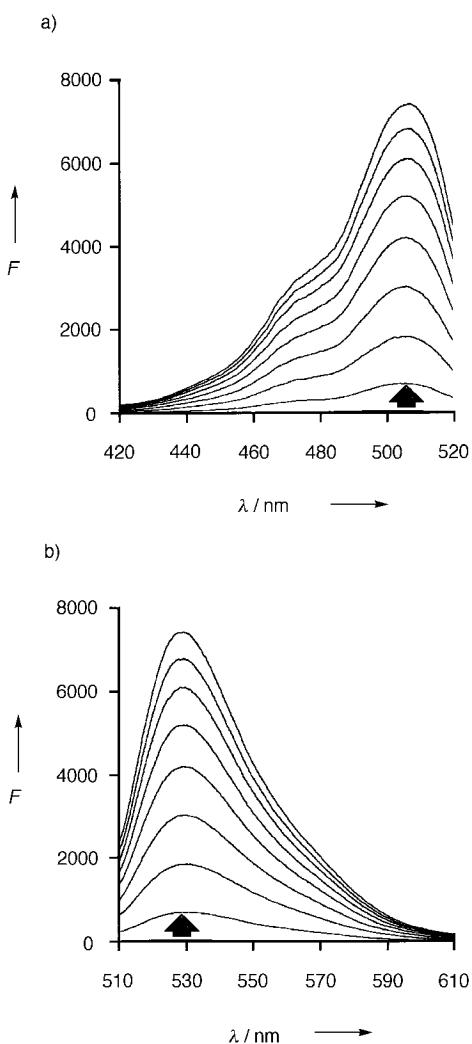


Abbildung 2. a) Anregungsspektren von DPAX-2 bei 530 nm und b) Emissionsspektren von DPAX-2 bei 505 nm bei der Reaktion mit $^1\text{O}_2$ (durch das $\text{MoO}_4^{2-}/\text{H}_2\text{O}_2$ -System erzeugt). Die Umsetzung wurde bei 25°C in 0.1M Natriumphosphatpuffer bei pH 10.5 mit 0.1 mM EDTA durchgeführt.

Der Nachweis von $^1\text{O}_2$ in biologischen Systemen wurde ebenfalls untersucht. Hierzu stellten wir das DPAX-2-Diacetat her (DPAX-2DA), das leichter in die Zellen eindringen sollte. DPAX-2DA sollte durch intrazelluläre Esterasen zu DPAX-2 hydrolysiert werden. Wir setzten sowohl DPAX-2 als auch DPAX-2DA ein, die Zellen wurden in beiden Fällen ähnlich gefärbt. Dies bedeutet, daß auch DPAX-2 selbst von den Zellmembranen durchgelassen wird.

Eingegangen am 19. April 1999 [Z13290]
International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 2899–2901

Stichwörter: Endoperoxide • Farbstoffe • Fluoreszenzspektroskopie • Singulettssauerstoff

[1] a) M. Prein, W. Adam, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 519–538; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 477–494; b) *Singlet Oxygen* (Hrsg.: H. H. Wasserman, R. W. Murray), Academic Press, New York, **1979**.

[2] a) K. Briviba, L. O. Klotz, H. Sies, *Biol. Chem.* **1997**, *378*, 1259–1265; b) B. Epe, *Chem. Biol. Interact.* **1991**, *80*, 239–260; c) J. R. Wagner,

- P. A. Motchnik, R. Stocker, H. Sies, B. N. Ames, *J. Biol. Chem.* **1993**, 268, 18502–18506.
- [3] a) C. Sheu, C. S. Foote, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 10446–10447; b) C. Sheu, C. S. Foote, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 474–477.
- [4] a) S. Basu-Modak, R. M. Tyrrell, *Cancer Res.* **1993**, 53, 4505–4510; b) K. Scharffetter-Kochanek, M. Wlaschek, K. Briviba, H. Sies, *FEBS Lett.* **1993**, 331, 304–306; c) M. Wlaschek, K. Briviba, G. P. Stricklin, H. Sies, K. Scharffetter-Kochanek, *J. Invest. Dermatol.* **1995**, 104, 194–198; d) M. Wlaschek, J. Wenk, P. Brenneisen, K. Briviba, A. Schwarz, H. Sies, K. Scharffetter-Kochanek, *FEBS Lett.* **1997**, 413, 239–242; e) S. Grether-Beck, S. Olaizola-Horn, H. Schmitt, M. Grewe, A. Jahnke, J. P. Johnson, K. Briviba, H. Sies, J. Krutmann, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1996**, 93, 14586–14591.
- [5] a) C. S. Foote, F. C. Shook, R. A. Abakerli, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 2503–2504; b) V. Nardello, N. Azaroual, I. Cervoise, G. Vermeersch, J. M. Aubry, *Tetrahedron* **1996**, 52, 2031–2046; c) M. Botsvari, D. F. Evans, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1979**, 1114–1117; d) B. A. Lindig, M. A. J. Rodgers, A. P. Schaap, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 5590–5593; e) J. M. Aubry, J. Rigaudy, N. K. Cuong, *Photochem. Photobiol.* **1981**, 33, 149–153.
- [6] a) E. J. Corey, W. C. Taylor, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, 86, 3881–3882; b) H. H. Wasserman, J. R. Scheffer, J. L. Cooper, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, 94, 4991–4996; c) N. J. Turro, M. F. Chow, J. Rigaudy, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 103, 7218–7224.
- [7] a) C. Schmitz, J. M. Aubry, J. Rigaudy, *Tetrahedron* **1982**, 38, 1425–1430; b) V. Nardello, J. M. Aubry, *Tetrahedron Lett.* **1997**, 38, 7361–7364.
- [8] a) M. J. Steinbeck, A. U. Khan, M. J. Karnovsky, *J. Biol. Chem.* **1992**, 267, 13425–13433; b) M. J. Steinbeck, A. U. Khan, M. J. Karnovsky, *J. Biol. Chem.* **1993**, 268, 15649–15654.
- [9] a) J. M. Aubry, B. Cazin, *Inorg. Chem.* **1988**, 27, 2013–2014; b) J. M. Aubry, B. Cazin, F. Duprat, *J. Org. Chem.* **1989**, 54, 726–728.
- [10] I. Saito, T. Matsuura, K. Inoue, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 3200–3206.

Ultrastabile mesoporöse Alumosilicate durch Ppropfsynthesen**

Robert Mokaya*

Gegenwärtig besteht ein großes Interesse an mesoporösen Silicaten, die mit Detergentien als Templayten hergestellt werden und thermisch sowie unter Hydrothermalbedingungen stabil sind. Neueren Ergebnissen auf diesem Gebiet zufolge sind stabile reine Silicatphasen dieser Art erhältlich.^[1–3] Eine noch größere Bedeutung haben allerdings stabile heteroatomhaltige mesoporöse Silicate, die als Katalysatoren und Ionenaustauscher eingesetzt werden können. Erwünscht sind speziell aluminiumhaltige mesoporöse Molekularsiebe, die sowohl stabil als auch deutlich acider sind.^[1] Trotz der

[*] Dr. R. Mokaya
Department of Chemistry
University of Cambridge
Lensfield Road, Cambridge CB2 1EW (Großbritannien)
Fax: (+44) 1223-33-63-62
E-mail: rm140@cus.cam.ac.uk

[**] Diese Arbeit wurde vom Engineering and Physical Sciences Research Council (EPSRC; Graduiertenstipendium) und von der Royal Society (Sachmittel) unterstützt.

 Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.wiley-vch.de/home/angewandte/> zu finden oder können beim Autor angefordert werden.

Nachfrage nach derartigen Alumosilicaten gibt es nur wenige Berichte über stabile aluminiumhaltige mesoporöse Gerüste. Ein bedeutender Fortschritt ist die kürzlich beschriebene Synthese von Al-MCM-41, das eine ausgezeichnete Strukturstabilität aufweist und dessen Stabilität durch postsynthetische Aufpropfungen erhöht werden konnte.^[4–6]

Wir zeigen hier, daß besonders stabile mesoporöse Alumosilicate mit erhöhter Acidität und katalytischer Aktivität durch postsynthetisches Aufpropfen von Aluminium und anschließende Hydrothermalbehandlung hergestellt werden können. Dazu beschreiben wir die bemerkenswert vorteilhaften Einflüsse, die Hydrothermalbehandlungen auf die Eigenschaften von mesoporösen Aluminiumpropfsilicaten haben; diese konnten sowohl in wäßrigen als auch in nichtwäßrigen Systemen hergestellt werden, was die Vielseitigkeit des Propfverfahrens verdeutlicht. Die hier festgestellte hohe thermische Stabilität sowie die Stabilität unter Hydrothermalbedingungen wurden bislang bei keinen anderen aluminiumhaltigen mesoporösen Silicaten beobachtet.^[7] Die hier vorgestellten Aluminiumpropfmaterialien können im Vergleich zu anderen bekannten mesoporösen Alumosilicaten gar als ultrastabil bezeichnet werden. Weiterhin verhalten sie sich auch bei der Hydrothermalbehandlung (langem Erhitzen in destilliertem Wasser unter Rückfluß) bemerkenswert anders: Diese Bedingungen sind hinsichtlich der Verwendbarkeit der Materialien als saure Feststoffkatalysatoren nicht nur völlig unschädlich, sondern führen sogar zu Verbesserungen; ungewöhnlicherweise weisen die hydrothermal behandelten Materialien kleinere Si/Al-Verhältnisse auf (die Aluminiummenge des Materials nimmt pro Masseneinheit zu), wobei der Gehalt an Säurezentren drastisch ansteigt, wie durch höhere Katalyseaktivitäten bei säurekatalysierten Reaktionen deutlich wurde.

Die rein silicatische MCM-41-Phase – im folgenden als Si-MCM bezeichnet –, aus der wir die Aluminiumpropfmaterialien herstellten, wurde durch konventionelle Synthese erhalten und wies eine Oberfläche von $887 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, ein Porenvolumen von $0.85 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ und eine Porenwandstärke von 16 \AA auf.^[8] Die Aluminiumpropfmaterialien wurden auf zwei Weisen hergestellt, wobei Si-MCM entweder mit einer wäßrigen Aluminiumchloridhydrat(ACH)-Lösung (Probenbezeichnung CAH5) oder mit Aluminiumisopropoxid in nichtwäßrigem Medium (Hexan, Probenbezeichnung CAP10) umgesetzt wurde. Die Stabilität der Aluminiumpropfmaterialien unter Hydrothermalbedingungen wurde durch 16- bis 150stündiges Erhitzen der Proben in destilliertem Wasser unter Rückfluß (1 L Wasser pro Gramm Feststoff) geprüft, was als Härtetest angesehen werden kann; MCM-41-Materialien sind im allgemeinen unter Calcinationsbedingungen in Gegenwart von Wasserdampf stabiler als in Gegenwart von siedendem Wasser^[9] (so führt die Umsetzung mit Wasserdampf bei 750°C in 4 h kaum zu Veränderungen der Struktur der Si-MCM-Stammverbindung; bei 16 h Erhitzen in Wasser unter Rückfluß wurde hingegen ein amorphes Material erhalten, dessen Oberfläche um 65% kleiner war ($325 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$; siehe Abbildung 1 in den Hintergrundinformationen).

Die in Abbildung 1 gezeigten Röntgenpulverdiffraktogramme (XRD) von CAH5 und CAP10 sind typisch für gut