

Arbeitsvorschrift

Eine auf -78°C gekühlte Lösung von 0.267 g (0.755 mmol) **epi-1a** in 3 mL wasserfreiem THF wurde unter Schutzgas mit 1.1 Äquiv. *n*BuLi (1.6 M in Hexan) und nach 15 min mit 1.2 Äquiv. $\text{Ti}(\text{O}i\text{Pr})_4$ (1.0 mmol g⁻¹ in Hexan) versetzt. Nach 5 min erwärmt man auf 0°C , röhrt 55 min nach, kühl anschließend wieder auf -78°C und tropft 2.0 Äquiv. 2-Methylpropanal zu. 15 min danach wird die Reaktionslösung unter kräftigem Röhren auf gesättigte wäßrige $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ -Lösung (20 mL) gegossen, nach weiteren 30 min mit Ether extrahiert und die organische Phase über MgSO_4 getrocknet. Man löst das Rohprodukt in 4 mL THF, tropft 1.2 Äquiv. *n*Bu₄NF (1.1 M in THF) bei 0°C zu, gießt nach 15 min auf 20 mL Eis und extrahiert mit Ethylacetat. Nach Trocknung der organischen Phase über MgSO_4 und Flash-Chromatographie an Kieselgel (Eluent: Ethylacetat/Hexan) erhält man 0.229 g (0.648 mmol, 86%) **7b** als farbloses Öl.

Eingegangen am 6. September 1993 [Z 6343]

- [1] a) P. Beak, D. B. Reitz, *Chem. Rev.* **1978**, *78*, 275–316; b) N. G. Rondan, K. N. Houk, P. Beak, W. J. Zajdel, J. Chandrasekhar, P. von R. Schleyer, *J. Org. Chem.* **1981**, *46*, 4108–4110.
- [2] a) D. Hoppe, F. Hintze, P. Tebben, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 1457–1458; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 1422–1424.
- [3] S. T. Kerrick, P. Beak, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 9708–9710.
- [4] a) W. C. Still, A. Mitra, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 1927–1928; b) J. S. Sawyer, A. Kucerov, T. L. Macdonald, G. J. McGarvey, *ibid.* **1988**, *110*, 842–853.
- [5] W. H. Pearson, A. C. Lindbeck, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 8546–8548.
- [6] a) K. Rein, M. Goicoechea-Pappas, T. V. Anklekar, G. C. Hart, G. A. Smith, R. E. Gawley, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 2211–2217; b) R. E. Gawley, G. C. Hart, L. J. Bartolotti, *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 175–181.
- [7] a) R. W. Hoffmann, M. Bewersdorf, M. Krüger, W. Mikolaiski, R. Stürmer, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 1243–1252; b) R. W. Hoffmann, M. Bewersdorf, *ibid.* **1991**, *124*, 1259–1264.
- [8] a) D. Hoppe, O. Zschage, *Angew. Chem.* **1988**, *101*, 67–69; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 69–71; b) D. Hoppe, T. Krämer, *ibid.* **1986**, *98*, 171–173 bzw. **1986**, *25*, 160–162; c) O. Zschage, D. Hoppe, *Tetrahedron* **1992**, *48*, 5657–5666; d) R. W. Hoffmann, T. Rühl, F. Chemla, T. Zahneisen, *Liebigs Ann. Chem.* **1992**, *719*, 719–724.
- [9] Eine Ausnahme bilden die bei tiefen Temperaturen einige Zeit konfigurativ stabilen Lithiosulfone; a) H.-J. Gais, G. Hellmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 4439–4440 und insbesondere die Lithiotrifluoromethylsulfone (Li-Triiflone); b) H.-J. Gais, G. Hellmann, H. Günther, F. Lopez, H. J. Lindner, S. Braun, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1061–1063; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 1025–1027; c) H.-J. Gais, G. Hellmann, H. J. Lindner, *ibid.* **1990**, *102*, 96–99 bzw. **1990**, *29*, 100.
- [10] M. Reggelin, H. Weinberger, *Tetrahedron Lett.* **1992**, *33*, 6959–6962.
- [11] a) C. Dijkgraaf, J. P. G. Rousseau, *Spectrochim. Acta Part A* **1968**, *24*, 1213; b) M. T. Reetz, *Organotitanium Reagents in Organic Synthesis*, Springer, Berlin, 1986.
- [12] D. Seebach, B. Weidmann, L. Widler in *Modern Synthetic Methods Vol. 3* (Hrsg.: R. Scheffold), Salle, Sauerländer, **1983**, S. 217–353.
- [13] a) Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-57981 angefordert werden; b) B. Berger, M. Bolte, *Acta Crystallogr. Sect. C*, eingereicht.
- [14] W. R. Roush in *Comprehensive Organic Synthesis Vol. 2* (Hrsg.: B. M. Trost), Pergamon Press, Oxford, **1991**, S. 1–49.
- [15] Erste chemische und NMR-spektroskopische Befunde zum konfigurativen Verhalten von Lithiosulfoximiden finden sich in Lit. [9].

Selektive Katalyse mit Übergangszustands-Analoga-geprägtem Siliciumdioxid**

Jens Heilmann und Wilhelm F. Maier *

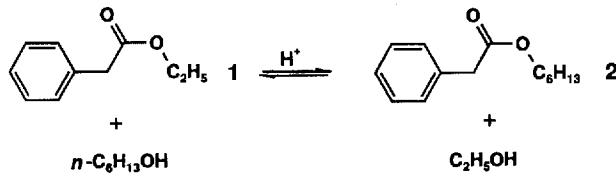
In vielen Eigenschaften (thermische, chemische und mechanische Stabilität, Aktivität, Raumzeitausbeute, Regenerierbarkeit, Langzeitstabilität, Anwendbarkeit) sind technisch bedeutende heterogene Katalysatoren den Biokatalysatoren überlegen. Unerreicht ist jedoch die Selektivität von Enzymen, die auf der sub-

* Prof. Dr. W. F. Maier, Dipl.-Chem. J. Heilmann
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung
Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-45466 Mülheim an der Ruhr
Telefax: Int. + 208/306-2987

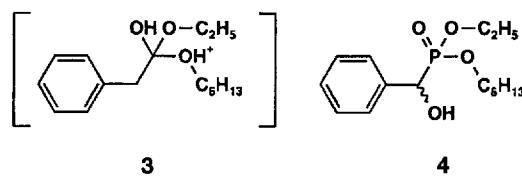
** Wir danken H. Grondey für die Festkörper-NMR-Untersuchungen.

stratspezifischen Hohlraumstruktur an der Bindungsstelle des Enzyms beruht. Die begrenzte Verfügbarkeit von Enzymen führt kürzlich zur Herstellung von Antikörpern, die Übergangszustands-Analoga von Reaktionen, für die keine natürlichen Enzyme bekannt sind, binden. Diese Antikörper zeigen eine enzymähnliche, hochselektive katalytische Wirkung^[1, 2]. Der Hohlraum in Enzymen und Antikörpern ist zwar nicht starr, aber während der Wechselwirkung mit einem Substrat ist er komplementär zur Struktur des Übergangszustands (Schlüssel-Schloß-Prinzip). Substrat-selektionierende Hohlräume lassen sich auch in nichtbiologischen Systemen erzeugen, z.B. in organischen Polymeren, die dann zur selektiven chromatographischen Trennung^[3] und molekularen Erkennung eingesetzt werden können^[4]. Wunschziel für die heterogene Katalyse ist die Verknüpfung der besonderen katalytischen Eigenschaften: die hohe Aktivität und Stabilität der technischen Katalysatoren und die hohe Selektivität der Enzyme. Eine solche Kombination könnte erreicht werden, wenn es gelänge, einen zum Übergangszustand komplementären, starren Hohlraum in einer anorganischen Matrix zu fixieren.

Morihara et al.^[5] berichteten 1988 erstmals über die Erzeugung selektiver Abdrücke von Übergangszustands-Analoga in der Oberfläche von Kieselgelen. Solche Katalysatoren wurden für die Butanolysen von Benzoesäureanhydrid eingesetzt und zeigten Substratinhibition und eine geringere Michaelis-Konstante k_m bei gleichzeitiger Verringerung der Reaktionsgeschwindigkeit relativ zu der der Reaktion mit abdruckfreiem Kontrollkatalysator. Auch Chemoselективitäts- und Enantioselektivitätseffekte wurden bereits nachgewiesen^[6]. Wir berichten hier über die Herstellung katalytisch selektiver, amorpher Siliciumdioxid-katalysatoren nach einem modifizierten Sol-Gel-Verfahren^[7] mit Hilfe eines Übergangszustands-Analogons. Als zu katalysierende Reaktion diente die Umesterung von Phenylessigsäureethylester **1** mit *n*-Hexanol zu Phenylessigsäurehexylester **2**.

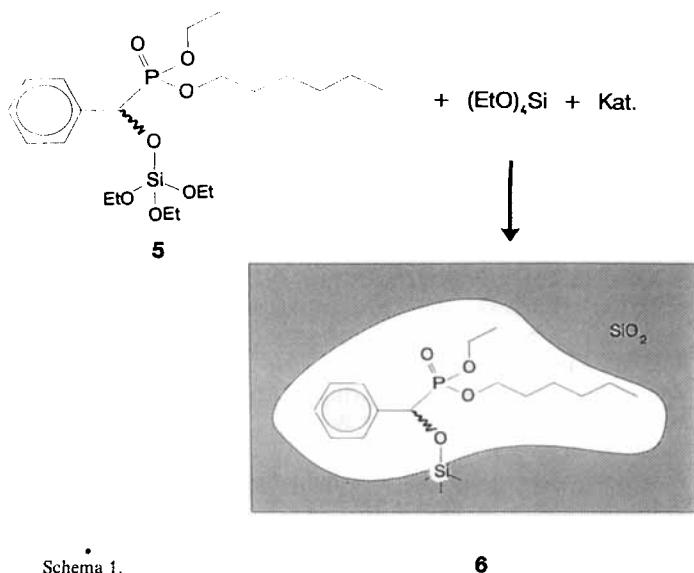


Die Umesterung von **1** verläuft nur säure- oder basenkatalysiert mit einer messbaren Reaktionsgeschwindigkeit; der Übergangszustand **3** mit tetraedrisch umgebenem C-Atom kann für die säurekatalysierte Umesterung formuliert werden. Als Übergangszustands-Analogon wurde das Phosphonat **4** mit tetraedrisch umgebenem Phosphorzentrum synthetisiert, das mit einer Triethoxysiloxygruppe als Monomereinheit unter Bildung von **5** verknüpft wurde. Die Synthese von **4** ging von kommerziell



erhältlichen Diethylphosphit aus, das mit NaOH in das Mononatriumsalz umgewandelt wurde^[8]. Austausch des Na^+ - gegen das Tetrabutylammonium-Ion und Umsetzung mit *n*-Hexyliodid analog der Methode von Kluba und Zwierzak^[9] lieferte das

gemischte Ethylhexylphosphit. Dieses wurde nach Texier-Boulet und Foucaud mit Benzaldehyd in Gegenwart von CsF unter Bildung von 1-Hydroxy(phenyl)methanphosphonsäureethylhexylester **4** gekuppelt^[10]. Mit Pyridin und Chlortriethoxysilan wurde dieses Übergangszustands-Analogon copolymerisierbaren **5** umgesetzt. **5** wurde zusammen mit einem 100fachen molaren Überschuß an Si(OEt)₄ dem HCl-katalysierten Sol-Gel-Prozeß unterworfen (Schema 1).

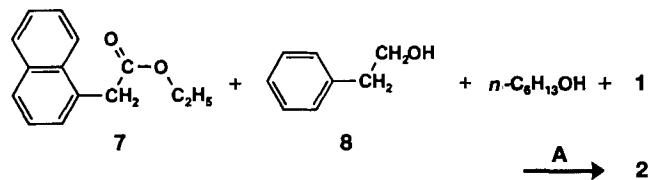


Schema 1.

Das fertige Gel wurde bei Raumtemperatur mehrere Tage getrocknet und im Mörser fein vermahlen. Mit dem Ziel freie Hohlräume zu schaffen, wurde das Pulver nun langsam auf 250 °C erhitzt, 5 h bei dieser Temperatur gehalten, abgekühlt, evakuiert und unter Argon aufbewahrt (selektiver Katalysator A). Im Massenspektrum war bei diesem gebrannten Material kein Übergangszustands-Analogon **4** mehr nachweisbar. Um zu belegen, daß vor dem Brennprozeß noch **4** im gemahlenen Siliciumdioxid enthalten ist, wurde das Pulver massenspektrometrisch untersucht. Im Massenspektrum dieses Pulvers konnten die charakteristischen Massen von **4** bei Temperaturen oberhalb 200 °C eindeutig als Hauptentbindungsprodukt nachgewiesen werden. Dies zeigt, daß zumindest ein Teil des Übergangszustands-Analogons **4** unzersetzt den Feststoff verläßt und zu **4** komplementäre Hohlräume möglicherweise zurückbleiben. Parallel dazu wurde Siliciumdioxid unter identischen Bedingungen, aber ohne Zusatz von **5** als Vergleichskatalysator B hergestellt. Vergleicht man den nichtgebrannten Katalysator A mit dem Vergleichskatalysator B (ohne und mit physikalisch adsorbiertem **5**) mit ¹H- und ²⁹Si-Festkörper-NMR-Spektroskopie sowie „crossover“-Polarisationsexperimenten, so wird klar, daß der chemische Einbau von **5** in die SiO₂-Matrix wie in **6** formuliert nur im nichtgebrannten A stattgefunden hat. N₂- und Ar-Adsorptionsisotherme wurden routinemäßig von allen hergestellten Materialien aufgenommen. Es zeigte sich, daß die Kieselgele A und B nicht nur hochporös, sondern auch rein mikroporös sind und sich weder in der Porenverteilung noch in der BET-Gesamtoberfläche (800–900 m² g⁻¹) signifikant unterscheiden. Auswertung der Isothermen nach Horvath-Kawazoe ergaben Porendurchmessermaxima von 10 Å. Die erwarteten Hohlräume in A lassen sich nicht aus den Adsorptionsisothermen erkennen. Dies liegt vermutlich an dem kleinen

Anteil der Hohlräume relativ zur Gesamtporosität von 0.2 cm³ g⁻¹. Transmissionselektronenmikroskopische Untersuchungen an A ergaben, daß das Kieselgel völlig amorph ist. Die im nm-Bereich aufgelöste, durch Röntgenrückstreuanalyse (EDX) ermittelte Elementverteilung von getrocknetem, aber ungebranntem A (in dem **6** noch enthalten war) zeigte jedoch, daß der Kohlenstoffanteil des Materials in weiten Bereichen schwankt, was auf partielle Assoziation des Übergangszustands-Analogons im Gel-Prozeß schließen läßt und die erwünschte gleichmäßige molekulare Verteilung von **6** im Glas widerlegt.

Die Umesterungsreaktionen von **1** wurden unter Argon bei 130–140 °C durchgeführt. Der Katalysator wurde fein gemahlen und die Rührgeschwindigkeit solange erhöht, bis die Reaktionsgeschwindigkeit nicht mehr gesteigert werden konnte. Eine Mischung aus 10 mmol **1**, 100 mmol *n*-Hexanol, 100 mmol *n*-Octanol und 100 mmol Phenylethanol **8**, die keine Säure- und Basenspuren aufweist und zu der kein Katalysator zugegeben wurde, zeigte über einen Zeitraum von 2 h keine nachweisbare Reaktion; nach 2 h setzte dann Autokatalyse ein. In der Gegenwart von Vergleichskatalysator B war über 48 h keine Reaktion nachweisbar. Mit Katalysator A wurde sofortiger Umsatz mit einer Reaktionsgeschwindigkeit von 7 mmol h⁻¹ g⁻¹ zu einer 1:1-Mischung von Phenylessigsäurehexyl- und -octylester beobachtet, während zu Beginn der Reaktion Phenylethylesterbildung nicht nachweisbar war. Hiermit wurde gezeigt, daß die Reaktion, die in Gegenwart von Kontroll-SiO₂ B unter diesen Bedingungen nicht abläuft, von A katalysiert wird. Zur Selektivitätskontrolle wurde **1** analog in Gegenwart von Schwefelsäure umgesetzt. Die Umesterungsgeschwindigkeit war dabei für alle drei Alkohole im Gemisch identisch. Dieser Versuch wurde ohne Schwefelsäure mit Vergleichsmaterial B wiederholt, wobei über 24 h keine Umsetzung beobachtbar war. Zusatz von A führte zum sofortigen Start der Umsetzung, wobei wiederum *n*-Octanol und *n*-Hexanol mit vergleichbarer Geschwindigkeit reagierten, während die Reaktion mit Phenylethanol **8** deutlich



verzögert ist. Wiederholungs- und Langzeitversuche ergaben eine 8–10fach schnellere Bildung der Alkylester gegenüber dem Phenylethylester. Inwieweit die nach etwa zwei Stunden nachweisbare Bildung des unerwünschten Phenylethylesters durch unvermeidbare Autokatalyse verursacht wird oder auf die intrinsische Selektivität von A hinweist, konnte noch nicht geklärt werden. Diese Versuche bestätigen die hohe Substratselektivität des Katalysators A. Ein weiterer Hinweis auf die hohe Selektivität des Katalysators wurde mit **7** und **8** erhalten, deren Umesterung über einen Zeitraum von 12 h von A nicht meßbar katalysiert wurde. Zugabe von **1** und *n*-Hexanol zu dieser Mischung führten wiederum zur sofortigen selektiven Bildung von **2**.

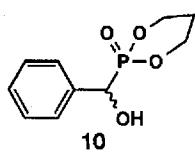
Kinetische Untersuchungen ergaben, daß die Reaktion erster Ordnung in bezug auf Ester, Alkohol und Katalysator ist. Für die Umsetzung von **1** mit Hexanol und 400 mg A im Bereich von 0–30% Umsatz war eine Michaelis-Menten-Kinetik mit $V_{max} = 3.75 \mu\text{mol min}^{-1} \text{ g}^{-1}$ und $k_M = 3.6 \text{ mmol}$ zu beobachten. Allerdings beginnt bei höheren Umsätzen die Reaktion von dieser Kinetik leicht abzuweichen, was auf eine Desaktivierung hin-

deutet. In der Tat ließ sich bei weiteren Versuchen und auch bei Wiederverwendung des Katalysators eine deutliche, irreversible Desaktivierung beobachten die nicht nur am Aktivitätsverlust, sondern auch am Rückgang der Selektivität erkennbar war. Dieser Rückgang der Selektivität zeigt sich auch bei höheren Umsätzen ($> 50\%$). Die lange Reaktionszeit von mehreren Tagen bei einer Temperatur von 130°C verursacht vermutlich ein langsames, aber irreversibles Sintern der ursprünglichen Hohlräumstruktur.

Es blieb zu prüfen, ob die beobachtete Aktivität und Selektivität von **A** nicht auf eine Kombination von Adsorptions- und Diffusionseffekten sowie sauren Zerfallsprodukten von **4** auf der inneren SiO_2 -Oberfläche beruht. 500 mg **B** wurden mit 30 mg phosphoriger Säure imprägniert, bei 100°C getempert und als Katalysator in der Umesterung mit dem Gemisch aus drei Alkoholen eingesetzt. Das Material war katalytisch aktiv, aber die Selektivität der Alkylesterbildung gegenüber der Phenylethylesterbildung war mit einem Wert von 1,5 deutlich geringer als die Selektivität von **A**. Die Gegenwart katalytischer Mengen Brønsted-saurer Zentren in **A** konnte dadurch nachgewiesen werden, daß **A** in Abwesenheit von Phenylessigester die selektive Bildung von *tert*-Butylethern aus einer Mischung von *tert*-Butylalkohol, *n*-Hexanol, *n*-Octanol und 2-Phenylethanol katalysiert (140°C im geschlossenen Gefäß). Es muß daher angenommen werden, daß phosphorsaure Zentren durch das Calzinieren von **A** bei 250°C gebildet werden und diese wahrscheinlich für die katalytische Aktivität von **A** verantwortlich sind. Diese Annahme wird noch unterstützt durch die Beobachtung, daß weder mit **4** (zerfällt bei höheren Temperaturen in Benzaldehyd und das Hexylethylphosphit) noch mit der thermisch stabilen, spezifisch synthetisierten Verbindung **9** die katalytische Umesterung beeinflußt werden konnte (keine Inhibition). Extraktion von **A** im Soxleth-Apparat mit THF, Essigsäure und Wasser führt zur vollständigen Desaktivierung.

Aufgrund der hohen Mikroporosität dieser Kieselgele mußte geklärt werden, ob die beobachtete Selektivität nicht aus Transportphänomenen (unterschiedliche Diffusionsgeschwindigkeit, unterschiedliche Adsorption) der Alkohole durch die Mikroporen resultiert. Falls Transportphänomene die Verursacher der Selektivität sind, sollte eine Erhöhung der Partikelgröße nicht nur die effektive Reaktionsgeschwindigkeit reduzieren, sondern auch die katalytische Selektivität erhöhen oder zumindest verändern. Ein Versuch mit sehr großen Katalysatorteilchen ($> 500 \mu\text{m}$) führte zwar zur erwarteten Reduktion der Reaktionsgeschwindigkeit um den Faktor 10, die beobachtete Selektivität (Alkylesterbildung 8–9 mal schneller als die Phenylethylesterbildung) blieb jedoch im gleichen Bereich wie bei den Versuchen mit fein gemahlenem Katalysator. In der Zwischenzeit war ein auf gleiche Weise hergestellter Katalysator verfügbar, der analog **A**, aber mit einem anderen Übergangszustands-Analogon **10** für eine Lactonisierungsreaktion hergestellt worden war^[11]. Dieser Katalysator, der ebenso mikroporös ist wie **A** (Porenverteilungsmaximum 10 \AA), wurde für die Umesterungsreaktion getestet. Er ist zu **A** vergleichbar aktiv, die erzielte Selektivität lag jedoch mit einem Faktor von 1.5 im gleichen Bereich wie die des mit Phosphorsäure imprägnierten **B**.

Offensichtlich ist die beobachtete Selektivität der Umesterungsreaktion nur durch ein Kieselgel mit Hohlräumen, die strukturkomplementär zu **4** sind, erzielbar.



Die Untersuchungen weisen darauf hin, daß die beobachtete Katalyse mit Siliciumdioxid auf das Zusammenwirken eines aktiven Brønsted-Zentrums mit dem selektionierenden Hohlräum zurückzuführen ist. Es scheint, daß wir auf völlig anderem Wege einen selektiven Katalysator hergestellt haben, der in seiner Wirkungsweise – Kombination von sauren Zentren und „selektiven“ Hohlräumen („footprint“) – den Katalysatoren von Morihara gleicht, aber in der Selektivität diesem deutlich überlegen ist. Wir haben damit gezeigt, daß diese Art der Katalysatoren nicht einmalig ist, sondern diese auch auf anderen Wegen hergestellt werden können. Wie die, für die Selektivität verantwortlichen Hohlräume im Siliciumdioxid aufgebaut sind, wo die aktiven Zentren sitzen und wo die Grenzen der Anwendbarkeit, Selektivität, Aktivität, Belastbarkeit und Verbesserbarkeit solcher Materialien liegen, muß in weiteren Untersuchungen geklärt werden. Die thermische und Langzeitstabilität dieser Hohlräume muß für praktische Anwendungen noch deutlich verbessert werden. Bemerkenswert ist, daß schon in so einfachen Verbindungen wie Siliciumdioxid die Raumerfüllung eines organischen Moleküls so präzise abgedrückt werden kann, daß das Material zwischen Phenyl- und Naphthyl- oder Octyl- und Phenylethylzu unterscheiden vermag, und dieser Abdruck auch bei Temperaturen bis 250°C erhalten bleibt. Dies weist darauf hin, daß in Gläsern Hohlräumstrukturen mit molekularer Auflösung erzeugt werden können.

Eingegangen am 2. April,
veränderte Fassung am 9. November 1993 [Z 5974]

- [1] P. G. Schultz, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1336; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 1283; R. A. Lerner, S. J. Benkovic, P. G. Schultz, *Science* **1991**, *252*, 659; P. G. Schultz, K. Shokat, *Welch Symp. Proc.* **1991**, 19.
- [2] K. M. Shokat, M. K. Koo, T. S. Scalani, L. Kochersperger, S. Yonkovich, S. Thaisrivongs, P. G. Schultz, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 1339; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 1296.
- [3] G. Wulff, M. Minarik, S. Schauhoff, *GIT* **1991**, *10*; G. Wulff, G. Kirstein, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 706; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 684.
- [4] G. Vlatakis, L. I. Anderson, R. Müller, K. Mosbach, *Science* **1993**, *361*, 645.
- [5] K. Morihara, S. Kurihara, J. Suzuki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1988**, *61*, 3991.
- [6] K. Morihara, M. Kurokawa, Y. Kamata, T. Shimada, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 358.
- [7] C. J. Brinker, G. W. Scherer, *Sol-Gel-Science*, Academic Press, New York, 1990; H. Dislich, *Angew. Chem.* **1971**, *83*, 428; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1971**, *10*, 363.
- [8] P. Nylen, *Sven. Kem. Tidskr.* **1936**, *48*, 2.
- [9] M. Kluba, A. Zwierzak, *Synthesis* **1978**, 134.
- [10] F. Texier-Boulet, A. Foucaud, *Synthesis* **1982**, 165.
- [11] J. Heilmann, W. F. Maier, unveröffentlichte Ergebnisse.

2H,5H-Benz[1,2-b:4,5-b']bisthiet – ein hochreaktives Bisdien-System **

Herbert Meier* und Axel Mayer

Starre Moleküle mit zwei oder mehr 1,3-Dien-Einheiten sind von großem Interesse für den Aufbau von band- und sternförmigen Strukturen durch repetitive Cycloadditionen^[1]. Die Auswahl der grundsätzlich dafür in Frage kommenden Verbindungen ist klein, und sie wird noch erheblich eingeschränkt durch unbefriedigende Reinausbeuten bei ihrer Herstellung oder durch ein zu geringes Reaktionsvermögen.

[*] Prof. Dr. H. Meier, Dipl.-Chem. A. Mayer
Institut für Organische Chemie der Universität
J.-J.-Becher-Weg 18–22, D-55096 Mainz
Telefax: Int. +6131/39-5396

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.