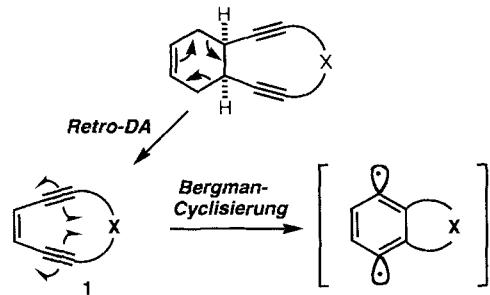


- winkel zwischen der C1-Ni-C9- und der P1-Ni-P2-Ebene beträgt 70.0° . Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [$^\circ$] von **2**: C2-C1 1.322(5), C1-C9 1.410(5), C9-C10 1.331(5), Ni-Cl 1.928(4), Ni-C9 1.911(3), Ni-P1 2.215(1), Ni-P2 2.223(1), Zr-C2 2.238(4), Zr-C1 2.390(3), Zr-C9 2.379(3), Zr-C10 2.223(4), C2-C1-C9 139.4(3), C1-C9-C10 139.8(4), C1-C2-C3 132.2(4), C9-C10-C11 131.4(3), C2-Zr-C10 107.1(13), P1-Ni-P2 123.2(4), C9-C1-Ni 67.8(2), C1-C9-Ni 69.1(2). Die Bezeichnung der Atomē ist analog zu der in **1**.
- [14] J. H. Teuben, H. J. De Liefde Meijer, *J. Organomet. Chem.* **1969**, *17*, 87–93.
- [15] H. Alt, M. D. Rausch, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 5936.
- [16] M. D. Rausch, W. H. Boon, E. A. Mintz, *J. Organomet. Chem.* **1978**, *160*, 81–92.
- [17] W. Frömberg, Dissertation, Universität Bochum, **1986**.

Endiine durch Retro-Diels-Alder-Reaktion**

Mark E. Bunnage und K. C. Nicolaou*

Endiin-Antitumorantibiotica spalten effizient DNA, haben eine ungewöhnliche Struktur und zeigen einen faszinierenden Wirkmechanismus^[1]. Die biologische Aktivität dieser komplexen Moleküle röhrt daher, daß die 1,5-Diin-3-en(„Endiin“)-Einheit eine Bergman-Cycloaromatisierung^[2] eingeht (Schema 1);



Schema 1. Allgemeines Konzept zur Bildung von Endiinen durch Retro-Diels-Alder-Reaktion und Bergman-Cyclisierung der Endiine.

dabei entsteht ein hochreaktives 1,4-Diradikal, das Wasserstoffatome vom Rückgrat der DNA abstrahieren kann und so die DNA-Spaltung bewirkt. Im Vordergrund des Interesses auf dem Gebiet der Endiine stehen derzeit das Design und die Synthese von einfachen Molekülen, die allerdings ebenfalls die DNA spalten können^[3].

Die Neigung eines cyclischen Endiins, eine Cycloaromatisierung einzugehen und das reaktive 1,4-Diradikal zu bilden, hängt von der Natur der Kette (X) zwischen den beiden Dreifachbindungen ab (Schema 1). Wir haben zum Beispiel gezeigt, daß Cyclodecendiin **1**, X = (CH₂)₄, bei Raumtemperatur spontan cyclisiert ($t_{1/2} = 18$ h bei 37°C), während Cycloundecendiin **1**,

* Prof. Dr. K. C. Nicolaou, Dr. M. E. Bunnage
Department of Chemistry and The Skaggs Institute of Chemical Biology

The Scripps Research Institute
10666 North Torrey Pines Road, La Jolla, CA 92037 (USA)

und

Department of Chemistry and Biochemistry
University of California, San Diego
9500 Gilman Drive, La Jolla, CA 92093 (USA)
Telefax: Int. + 619/554-6738

** Diese Arbeit wurde durch CaP CURE, die National Institutes of Health und The Scripps Research Institute gefördert. M. E. B. dankt dem britischen EPSRC für ein NATO-Postdoktoranden-Stipendium.

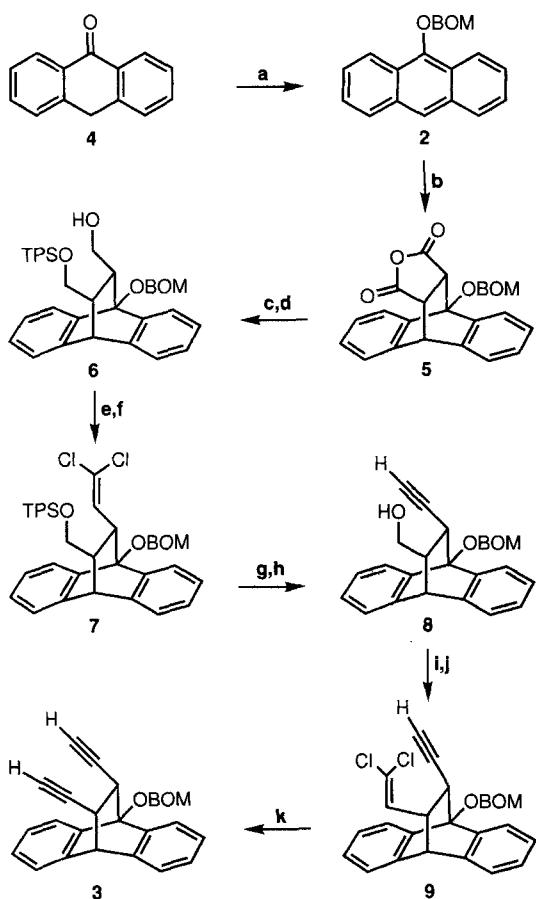
X = (CH₂)₅, sehr stabil ist^[4]. Obwohl die Ringgröße einen direkten Einfluß auf die Stabilität eines cyclischen Endiins hat, spielen auch noch viele andere Faktoren eine wichtige Rolle^[4]. Als Beispiel mögen die natürlich vorkommenden Endiin-Antibiotika Calicheamicin γ_1^1 und Dynemicin A dienen, bei denen die Endiin-Einheit zwar Teil eines zehngliedrigen Ringses ist, aber durch Konformationseinschränkungen stabil gehalten wird^[5]. Man nimmt an, daß die Aktivierung der Naturstoffe zu einer Änderung der Konformation des zehngliedrigen Ringses führt, so daß die beiden Dreifachbindungen einander räumlich näher gebracht werden und die Bergman-Cyclisierung stattfinden kann^[1].

Im Lichte der obigen Ausführungen ist die Einführung einer intakten Endiin-Einheit in eine Synthesesequenz problematisch. Es wäre von besonderem Vorteil, eine stabile maskierte Form von Endiinen zu entwickeln, aus der das gewünschte Endiin leicht freigesetzt werden kann. Ein solcher Vorläufer könnte nicht nur bei der Synthese von natürlich vorkommenden Endiinen nützlich sein, sondern – und das ist vielleicht noch wichtiger – auch bei der von Endiinen, die andere Ketten X enthalten. Die Bildung von reaktiven Endiinen nach dieser Strategie böte auch einen neuen Auslösemechanismus zur Erzeugung von 1,4-Diradikalen, d. h. man könnte auf diese Weise auch neue Prodrugs entwickeln.

Eine besonders attraktive Vorstufe für ein Endiin ist das entsprechende 1,5-Diin, dem die zentrale Doppelbindung fehlt und das deshalb nicht aromatisieren kann. Eine ganze Reihe von Arbeitsgruppen hat Verfahren zur Entwicklung von Endiinen aus stabilen 1,5-Diin-Vorläufern untersucht^[6]; dabei wurden Strategien zur Bildung von Olefinen basierend auf reduktiver Aktivierung durch Anthrachinone^[7], benzylierter Oxidation^[8], baseninduzierter Eliminierung^[9], photochemischer Eliminierung^[10] und der Corey-Winter-Reaktion^[11] entwickelt. Darüber hinaus ist eine Vielzahl anderer Strategien zur Einführung der Doppelbindung der Endiin-Einheit denkbar. Wir waren in diesem Zusammenhang an der Anwendung der Retro-Diels-Alder(Retro-DA)-Reaktion interessiert (Schema 1).

Die Retro-Diels-Alder-Reaktion hat den Nachteil, daß hohe Temperaturen notwendig sind, um die Cycloreversion durchzuführen ($> 150^\circ\text{C}$)^[12]. Solche Temperaturen wären mit der Endiin-Bildung nicht kompatibel; daher suchten wir nach einem System, das unter deutlich milderden Bedingungen aktiviert werden kann. 1983 berichteten Knapp et al.^[13], daß Diels-Alder-Addukte von 9-Benzylxymethoxyanthracen **2** nach Entfernen der Benzylxymethoxy(BOM)-Schutzgruppe und Deprotonierung des resultierenden Alkohols bei 25°C leicht eine Cycloreversion eingehen. Diese wichtige Beobachtung hat ihren Ursprung in der bemerkenswerten Fähigkeit des Oxid-Anions, pericyclische Reaktionen zu beschleunigen (oft um Faktoren von fast 10¹⁷), was Evans und Golob^[14] erstmals bei der vielfach angewandten anionischen Oxy-Cope-Reaktion zeigten^[15]. Obwohl die Oxid-Anion-beschleunigte Retro-Diels-Alder-Reaktion nur sporadisch von Synthetikern aufgegriffen wurde^[16], erschien sie trotzdem ideal für unsere Anforderungen geeignet, und wir beschlossen, die Anwendung von **2** als Basis zur Bildung von Endiinen zu untersuchen.

Konsequenterweise strebten wir das 1,5-Diin **3** (Schema 2) als ein zentrales Zwischenprodukt an, aus dem prinzipiell eine Vielzahl cyclischer Endiine erzeugt werden kann. Die Synthese von **3** begann mit der Darstellung von **2** durch Behandeln des Natriumsalzes von Antron **4** mit Benzylxymethylchlorid (BOMCl) (85% Ausbeute). Die Diels-Alder-Reaktion von **2** mit Maleinsäureanhydrid (MSA) verlief ohne Schwierigkeiten und ergab das Addukt **5** in quantitativer Ausbeute; **5** wurde durch LiAlH₄-Reduktion in das entsprechende 1,4-Diol überführt



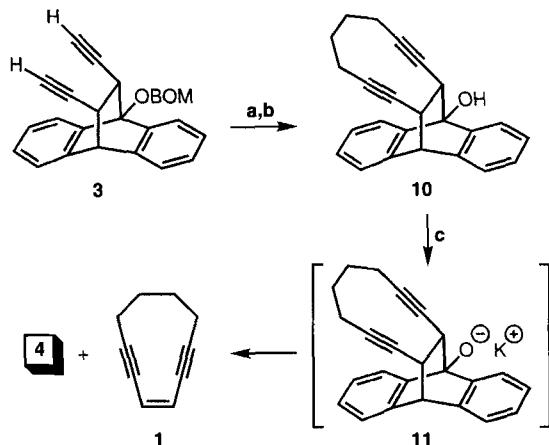
Schema 2. Synthese des Diacetylenes **3**. Reagentien und Reaktionsbedingungen: a) 1.2 Äquiv. NaH, THF, 0 °C, 45 min; b) 1.2 Äquiv. BOMCl, 1.5 h, 85%; c) 1.0 Äquiv. MSA, PhH, Rückfluß, 8 h, 100%; c) 4.25 Äquiv. LiAlH₄, THF, Rückfluß, 12 h, 95%; d) 1.0 Äquiv. TPSCl, 2.0 Äquiv. Imidazol, 0 → 25 °C, 2.0 h, 63% (+25% Regiosomeren); e) 1.5 Äquiv. NMO, 0.025 Äquiv. TPAP, MeCN, 25 °C, 0.5 h, 95%; f) 6 Äquiv. CCl₄, 3 Äquiv. P(NMe₂)₃, THF, -30 → 0 °C, 1.5 h, 83%; g) 2.1 Äquiv. nBuLi, THF, -78 → 0 °C, 0.5 h, 100%; h) 10 Äquiv. TBAF, THF, 25 °C, 2 h, 94%; i) 1.5 Äquiv. NMO, 0.05 Äquiv. TPAP, CH₂Cl₂/MeCN (9:1), 25 °C, 15 min, 80%; j) 6 Äquiv. CCl₄, 3 Äquiv. P(NMe₂)₃, THF, -30 °C, 15 min, 84%; k) 3.2 Äquiv. nBuLi, THF, -78 °C, 0.5 h, 45%. BOM = CH₂OCH₂Ph; TPS = tBuPh₂Si; NMO = 4-Methylmorpholin-N-oxide; TPAP = Tetra-n-propylammoniumperchlorat(vii); TBAF = Tetra-n-butylammoniumfluorid.

(95 % Ausbeute). Anfängliche Versuche, das Diol zum Dialdehyd zu oxidieren, verliefen enttäuschend; daher wurde eine Strategie zur schrittweisen Bildung der Acetyleneinheiten verfolgt. Schützen des Diols mit *tert*-Butyldiphenylsilylchlorid (TPSCl) ergab **6** in 63 % Ausbeute neben 25 % des leicht abtrennabaren Regiosomeren Alkohols. Die Selektivität in dieser Reaktion (ca. 2:1) ist vermutlich eine Konsequenz der BOM-Schutzgruppe, die die näher stehende Hydroxygruppe, möglicherweise durch intramolekulare Wasserstoffbrückenbindung, vor dem Angriff schützt. Der als Nebenprodukt anfallende Alkohol kann leicht durch Desilylierung mit Tetrabutylammoniumfluorid (TBAF) zurückgewonnen werden (95 % Ausbeute).

Zur Vorbereitung der Generierung der ersten Alkineinheit wurde der Alkohol **6** nach dem TPAP-NMO-Verfahren zum Aldehyd oxidiert^[17] (95 % Ausbeute). Obwohl wir die Homologisierung auch nach dem Corey-Fuchs-Standardverfahren^[18] durchführten, erhielten wir bessere Resultate, indem wir den Aldehyd mit Hexamethylphosphorsäuretriamid (HMPT) und CCl₄ bei -30 °C in THF in das entsprechende Dichlorolefin **7** (83 % Ausbeute) überführten^[19]. Erfreulicherweise verlief die Umsetzung von **7** zum gewünschten Alkin mit *n*-Butyllithium mit quantitativer Ausbeute, und die anschließende Desilylierung

mit TBAF ergab problemlos den Alkohol **8** (94 % Ausbeute). Die zweite Alkineinheit wurde analog eingeführt: Oxidation von **8** nach dem TPAP-NMO-Verfahren ergab den entsprechenden Aldehyd in 80 % Ausbeute. Obwohl ziemlich empfindlich, konnte dieser Aldehyd nach dem HMPT/CCl₄-Protokoll ohne Epimerisierung in das Dichlorolefin **9** überführt werden (84 % Ausbeute). Die Behandlung von **9** mit *n*-Butyllithium ergab schließlich das 1,5-Diin **3**^[20] in mäßigen Ausbeuten (45 %).

Wir konnten nun untersuchen, ob **3** als Ausgangsmaterial zur Bildung von cyclischen Endiinen dienen kann. In Kenntnis der Schwierigkeiten der Darstellung von Cyclodecendiin **1**^[21], das als DNA-spaltendes Agens wohl bekannt ist^[4], wurde dieses Endiin ausgewählt, um die Retro-Diels-Alder-Strategie zu testen. Somit war **10** (Schema 3) unser nächstes Syntheseziel.



Schema 3. Synthese des Vorläufers **10** und baseninduzierte Retro-Diels-Alder-Reaktion zur Bildung von **1**. Reagentien und Reaktionsbedingungen: a) 2.3 Äquiv. nBuLi, 4 Äquiv. HMPA, THF, -78 °C, 0.5 h; b) 1.2 Äquiv. I(CH₂)₄I, -78 → 25 °C, 12 h, 52%; c) KH, THF, 25 °C, 30 min, 90%.

Wir hatten **3** mit der Überlegung geplant, daß die beiden Alkin-einheiten in einer *syn*-Orientierung vorliegen sollten, so daß eine intramolekulare Bisalkylierung des Dialkyl-Dianions mit Di-haloalkanen erleichtert werden würde^[22]. Die Behandlung von **3** mit *n*-Butyllithium in THF bei -78 °C in Gegenwart von HMPA und Zugabe von 1,4-Diodbutan führte zum gewünschten cyclischen 1,5-Diin in 52 % Ausbeute. Der Alkohol **10** wurde schließlich durch Entfernen der BOM-Schutzgruppe mit Tri-fluoroessigsäure (TFA) in Methanol freigesetzt (94 % Ausbeute)^[23].

Der Alkohol **10** ist sowohl unter neutralen als auch unter sauren Bedingungen sehr stabil; Deprotonierung zum Alkoholat **11** leitet dann, wie erwartet, die Retro-Diels-Alder-Reaktion ein. Bei Behandlung von **10** mit Natriumhydrid in THF bei 25 °C wurde die Lösung rasch tieffarben, was auf die Bildung des Natriumsalzes von Anthron zurückzuführen ist, und zur Bildung von **1** (DC-Analyse, $R_f = 0.31$, Kieselgel, Petrol-ether^[4]). Obwohl **1** bereits bei Raumtemperatur eine Bergman-Cycloaromatisierung eingeht, ist es stabil genug, um isoliert zu werden. Wir konnten **1** durch präparative Dünnschichtchromatographie auf Kieselgel in 90 % Ausbeute aus **10** gewinnen.

Wir haben gezeigt, daß die Oxid-Anion-beschleunigte Retro-Diels-Alder-Reaktion leicht zur Bildung von cyclischen Endiinen aus 1,5-Diin-Vorläufern angewendet werden kann. Die Verwendung von 9-BOM-Anthracen **2** zur Maskierung der Doppelbindung von Endiinen bietet die Vorteile herausragender Stabilität bei einer Vielzahl von Reaktionen und bei Bedarf die

leichte Entfernbarekeit. Die Behandlung der unter sauren und neutralen Bedingungen sehr stabilen Endiin-Vorläufer mit einer Base führt rasch zur Cycloreversion und zur Bildung von Endiinen. Diese Methode bietet viele Möglichkeiten zur Bildung von neuen cyclischen Endiinen. Vorläufer wie **11** haben, gebunden an geeignete Träger, ein Potential als neue Prodrugs.

Eingegangen am 4. Januar 1996 [Z 8699]

Stichworte: Endiine · Retro-Diels-Alder-Reaktionen · Synthesemethoden · Wirkstoffdesign

- [1] Übersicht: K. C. Nicolaou, W.-M. Dai, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1453; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 1387.
- [2] R. G. Bergman, *Acc. Chem. Res.* **1973**, *6*, 25.
- [3] Übersichten: a) K. C. Nicolaou, W.-M. Dai, S.-C. Tsay, V. A. Estevez, W. Wrascidlo, *Science* **1992**, *256*, 1172; b) K. C. Nicolaou, A. L. Smith, *Acc. Chem. Res.* **1992**, *25*, 497; c) K. C. Nicolaou, A. L. Smith, E. W. Yue, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1993**, *90*, 5881; d) M. E. Maier, *Synlett* **1995**, *13*; e) K. C. Nicolaou, A. L. Smith in *Modern Acetylene Chemistry* (Hrsg.: P. J. Stang, F. Diederich), VCH, Weinheim, **1995**, S. 203–283.
- [4] K. C. Nicolaou, G. Zuccarello, C. Riemer, V. A. Estevez, W.-M. Dai, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 7360; K. C. Nicolaou, G. Zuccarello, Y. Ogawa, E. J. Schweiger, T. Kumazawa, *ibid.* **1988**, *110*, 4866.
- [5] Kürzlich wurde ein elegantes Beispiel für Endiine beschrieben, bei denen eine Konformationsänderung der Kette die Bergman-Cyclisierung startet: L. Banfi, G. Guanti, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2613; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2393.
- [6] Übersichtsartikel über verschiedene Strategien zur Bildung von Endiinen einschließlich eines Kapitels über 1,5-Diine als Vorläufer: Lit. [3d]. Siehe auch: H. Hopf, M. Theurig, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1173; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1099.
- [7] A. G. Myers, P. S. Dragovich, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 5859.
- [8] M. E. Baier, B. Greiner, *Liebigs Ann. Chem.* **1992**, 855; M. E. Maier, T. Brandstetter, *Tetrahedron Lett.* **1991**, *32*, 3679.
- [9] H. Audrain, T. Skrydstrup, G. Ulibarri, D. S. Grierson, *Synlett* **1993**, *20*; H. Audrain, T. Skrydstrup, G. Ulibarri, C. Riche, A. Chiaroni, D. S. Grierson, *Tetrahedron* **1994**, *50*, 1469.
- [10] J. M. Nuss, M. M. Murphy, *Tetrahedron Lett.* **1994**, *35*, 37.
- [11] M. F. Semmelhack, J. Gallagher, *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 4121.
- [12] Übersicht: A. Ichihara, *Synthesis* **1987**, 207.
- [13] S. Knapp, R. M. Orna, K. E. Rodrigues, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 5494.
- [14] D. A. Evans, A. M. Golob, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 4765.
- [15] Übersicht: L. A. Paquette, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 642; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 609.
- [16] Siehe z.B. a) O. Papies, W. Grimme, *Tetrahedron Lett.* **1980**, *21*, 2799; b) T. V. RajanBabu, D. F. Eaton, T. Fukunaga, *J. Org. Chem.* **1983**, *48*, 652; c) J. V. N. Vara Prasad, P. Iyer, C. N. Pillai, *ibid.* **1982**, *47*, 1380; d) T. Miyashi, A. Ahmed, T. Mukai, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1984**, 179.
- [17] W. P. Griffith, S. V. Ley, *Aldrichimica Acta* **1990**, *23*, 13.
- [18] E. J. Corey, P. L. Fuchs, *Tetrahedron Lett.* **1972**, 3769.
- [19] Diese Kombination von Reagentien ist bei der Dichlormethylenierung von Lactonen verwendet worden, siehe: A. Bandouzi, M. Lakhrissi, Y. Chapleur, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1992**, *1471*; Y. Chapleur, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1984**, 449.
- [20] Ausgewählte physikalische Daten von **3**: $R_f = 0.44$ (Kieselgel, 20% Ether in Petrolether); IR (Film): $\nu_{max} = 3288, 3066, 3029, 2955, 2919, 1457, 1046, 754 \text{ cm}^{-1}$; $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.74$ (d, $J = 7.5 \text{ Hz}$, 1H, Ar), 7.54 (d, $J = 7.5 \text{ Hz}$, 1H, Ar), 7.50 (d, $J = 7.0 \text{ Hz}$, 2H, Ar), 7.41–7.14 (m, 9H, Ar), 5.56 (d, $J = 6.0 \text{ Hz}$, 1H, OCH_2O), 5.51 (d, $J = 6.0 \text{ Hz}$, 1H, OCH_2O), 5.06 (d, $J = 12.0 \text{ Hz}$, 1H, OCH_2Ph), 5.02 (d, $J = 12.0 \text{ Hz}$, 1H, OCH_2Ph), 4.35 (d, $J = 1.5 \text{ Hz}$, 1H, ArCHAR), 3.45 (dd, $J = 10.0, 2.5 \text{ Hz}$, 1H, OCCHC≡C), 3.26 (m, 1H, Ar₂CHC≡C), 2.16 (d, $J = 2.5 \text{ Hz}$, 1H, C≡CH), 2.07 (d, $J = 2.5 \text{ Hz}$, 1H, C≡CH); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): $\delta = 141.5, 140.8, 140.7, 137.8, 137.7, 128.4, 128.1, 127.7, 126.7, 126.4, 126.2, 125.1, 123.6, 122.4, 121.9, 91.1, 83.4, 83.1, 81.4, 73.5, 72.3, 70.6, 48.8, 38.8, 36.8$; hochauflößtes MS: ber. für $\text{C}_{28}\text{H}_{22}\text{O}_2\text{Na}$ ($M + \text{Na}^+$): 413.1518, gef.: 413.1538.
- [21] Ursprünglich synthetisierten wir **1** mit 12% Ausbeute mit einer Ramberg-Bäcklund-Reaktion, siehe: Lit. [4]. Für eine neue Darstellung von **1**, die auf einer intramolekularen Carbenoid-Kupplung beruht, siehe: G. B. Jones, R. S. Huber, J. E. Mathews, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 1791. Siehe auch das Highlight: B. König, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 177; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 165.
- [22] Präzedenzfälle für die intramolekulare Bisalkylierung von Dialkyl-Dianionen finden sich in Arbeiten von Semmelhack, siehe Lit. [11] und M. F. Semmelhack, T. Neu, F. Foubelo, *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 5038; *Tetrahedron Lett.* **1992**, *33*, 3277.

[23] Ausgewählte physikalische Daten von **10**: $R_f = 0.30$ (Kieselgel, 20% Ether in Petrolether); IR (Film): $\nu_{max} = 3421 (\text{OH}), 2921, 1457, 1069, 754 \text{ cm}^{-1}$; $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.58$ (m, 1H, Ar), 7.48 (m, 1H, Ar), 7.32–7.13 (m, 6H, Ar), 4.29 (d, $J = 2.5 \text{ Hz}$, 1H, ArCHAR), 3.16 (br.s, 1H, OH), 3.10 (m, 1H, Ar₂CHC≡C), 3.03 (ddd, $J = 9.5, 3.5, 1.5 \text{ Hz}$, 1H, OCCHC≡C), 2.06–1.91 (m, 4H, C≡CCH₂), 1.49 (m, 2H, C≡CCH₂CH₂), 1.26 (m, 2H, C≡CCH₂CH₂); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): $\delta = 142.3, 141.5, 140.0, 138.9, 126.4, 126.3, 125.8, 125.6, 125.0, 123.5, 120.8, 120.1, 89.1, 88.1, 81.8, 79.5, 77.4, 48.4, 45.3, 38.1, 28.0, 28.0, 20.6, 20.5$; hochauflößtes MS: ber. für $\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{OCs}$ ($M + \text{Cs}^+$): 457.0568, gef.: 457.0554.

Mesoporöse Molekularsiebe aus Aluminiumoxid **

Stephen A. Bagshaw und Thomas J. Pinnavaia *

Bei den ursprünglichen Synthesen der mesoporösen Molekularsiebe vom M41S-Typ^[1, 2], die von Forschern der Firma Mobil durchgeführt wurden, beruhte der Aufbau der Messtrukturen auf elektrostatischen Wechselwirkungen zwischen positiv geladenen Tensidmolekülen S^+ (von S = surfactant) und negativ geladenen anorganischen Vorläufermolekülen I^- (von I = inorganic). Nachdem zunächst bestätigt wurde^[3, 4], daß der Ordnungsprozeß auf elektrostatischen Wechselwirkungen beruht, wurden weitere ähnliche Synthesewege entdeckt. Diese nutzten Prozesse mit umgekehrter Ladungsverteilung (S^-I^+) oder solche, bei denen die Wechselwirkungen durch entgegengesetzte geladene Ionen vermittelt werden^[5–7]: $S^-M^+I^-$ oder $S^+X^-I^+$ (M^+ : Metallkation, X^- : Anion). Wir konnten zeigen, daß der Aufbau von Messtrukturen zumindest im Falle des Siliciumdioxids auch auf der Basis von Wasserstoffbrückenbindungen zwischen neutralen anorganischen Vorläufern I^0 und neutralen Alkylamin-Tensiden S^0 oder nichtionischen Polyethylenoxid-Tensiden N^0 möglich ist^[8, 9]. Attard et al.^[10] haben kürzlich nachgewiesen, daß N^0 -Tenside in ihrer flüssigkristallinen Phase als authentische Template für die Synthese von silicatischen M41S-Materialien mit hexagonaler, kubischer oder lamellarer Struktur dienen können. Die N^0I^0 - und S^0I^0 -Wege haben im Vergleich zu den elektrostatischen Wegen wichtige Vorteile. Die meisten Metalle bilden Alkoxide oder andere neutrale Komplexe, die als I^0 -Vorläufer geeignet sind, weil sie sich hydrolysieren und durch Tenside anordnen lassen. Die Vielfalt der Zusammensetzungen der I^0 -Vorläufer ermöglicht die Synthese mesostrukturierter Oxide, die auf der Basis der elektrostatischen Ordnungsprozesse nicht oder nur schwierig herstellbar sind. Wir beschreiben hier die Erweiterung des Konzeptes der Struktursteuerung mit neutralen Tensiden auf die ersten Beispiele von Molekularsieben aus Aluminiumoxid.

Aluminiumoxide mit großen Oberflächen sind besonders wichtige industrielle Katalysatoren und Katalysatorträger^[11, 12]. Die Anwendungsmöglichkeiten dieser weit verbreiteten Materialien sind jedoch begrenzt, denn sie weisen nur Texturporosität auf, aber nicht die durch definierte Gerüste eingeschränkten Porenstrukturen, wie sie für Molekularsiebe charakteristisch sind. Es wurden auch vorher schon Versuche un-

[*] Prof. T. J. Pinnavaia, Dr. A. Bagshaw

Department of Chemistry and Center for Fundamental Materials Research
Michigan State University
East Lansing, MI 48824, U.S.A.
Telefax: Int. 517 432 1225
E-mail: Pinnavaia@cemvax.cem.msu.edu

[**] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation (CHE-9224102) gefördert.