

Synthese makromolekularer Isocyanide mit allgemeiner Lösungsmittel-Verträglichkeit - neuartige Polymer-Träger für Festphasen-Synthesen**

Von Reza Arshady* und Ivar Ugi

Polymerfixierte Reagentien und Festphasen-Methoden haben auf vielen Gebieten große Bedeutung erlangt, z. B. bei Peptid- und Oligonucleotid-Synthesen sowie bei der Übergangsmetall-Katalyse^[6].

Wir beschreiben einige makromolekulare Isocyanide vom Typ 2 und 5 (siehe Tabelle 1). Sie ermöglichen es, die vielseitige Reaktionsfähigkeit der Isocyanide und zugleich die Vorteile der Festphasen-Methoden zu nutzen^[7a]. Unsere neuen Isocyanidharze haben im Gegensatz zu Isocyanamethylpolystyrol vorzügliche Lösungsmittelverträglichkeit. Die neuen Harze haben eine Quellbarkeit von 5–10 mL/g in einer Vielfalt von Lösungsmitteln wie Wasser, Methanol, Dimethylformamid, Dichlormethan, Benzol und Pyridin.

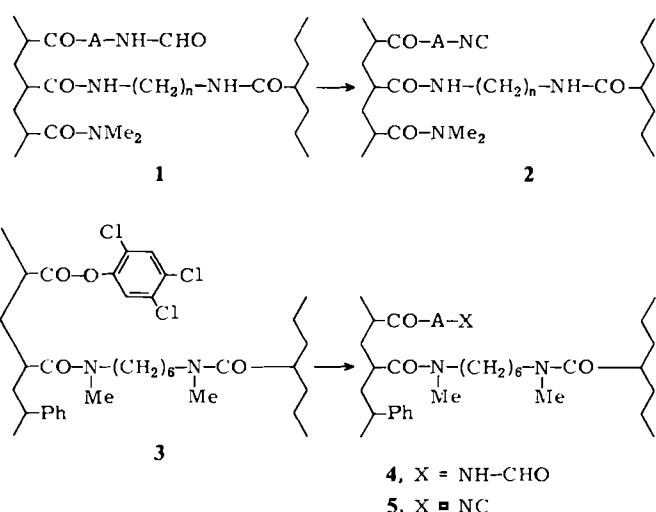


Tabelle 1. Beispiele für die Harze vom Typ 2 und 5.

Harz	n	A-NC	Funktionalität [mmol/g] [a, b]
2a	1	O-(CH ₂) ₅ -NC	1.0
2b	2	O-(CH ₂) ₄ -NC	0.6
2c	6	O-(CH ₂) ₅ -NC	2.6
2d	1	O-CH ₂ -C(Me) ₂ -NC	1.9
5a		O-(CH ₂) ₆ -NC	3.4
5b		NH-(CH ₂) ₅ -C ₆ H ₄ -NC(p)	3.3 [b]
5c		N(Me)-(CH ₂) ₂ -OCO-(CH ₂) ₅ -NC	2.8

[a] Diese Angaben beziehen sich auf die ursprüngliche Polymer-Zusammensetzung; alle Polymere wurden quantitativ analysiert; ihr Isocyanidgehalt betrug 100 ± 10%. [b] Nach dem IR-Spektrum (ν NC = 2150 cm^{-1}) nimmt der Isocyanidgehalt bei Raumtemperatur allmählich ab, am raschesten bei 5b, dessen Isocyanidbande in 2–3 Monaten völlig verschwand.

Die makromolekularen Isocyanide 2 und 5 werden aus den Formamiden 1 bzw. 4 durch Wasserabspaltung mit Tosylchlorid in Pyridin, dem Reagens der Wahl^[11], erhalten. Die Formamid-Perlpolymeren 1^[12] lassen sich direkt

[*] Dr. R. Arshady [†], Prof. Dr. I. Ugi
Organisch-chemisches Institut der Technischen Universität München
Lichtenbergstraße 4, D-8046 Garching

[†] Gegenwärtige Adresse: Department of Chemistry, Imperial College London SW7 2AZ (England)

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

durch Suspensionspolymerisation gewinnen, während die Formamide 4 aus den Copolymeren 3^[13] bereitet werden müssen, weil die für 4 benötigten Monomere bei der Suspensionspolymerisation nicht als Comonomere verträglich sind.

Ein eingegangen am 16. Oktober 1981,
in veränderter Fassung am 10. März 1982 [Z 79]
Das vollständige Manuscript dieser Zuschrift erscheint in:
Angew. Chem. Suppl. 1982, 761–768

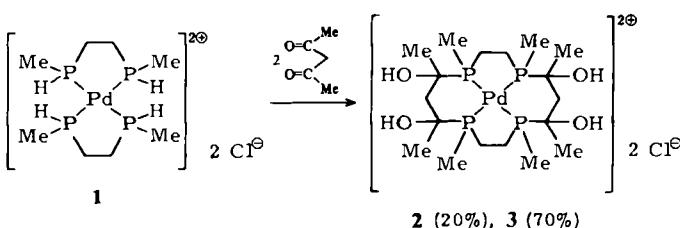
- [6] Übersicht: P. Hodge, D. C. Sherrington: *Polymer-supported Reactions in Organic Synthesis*, Wiley, Chichester 1980.
- [7] a) R. Arshady, I. Ugi, *Z. Naturforsch. B* 36 (1981) 1202.
- [11] I. Hagedorn, H. Tönjes, *Pharmazie* 11 (1956) 409; W. R. Hertler, E. J. Corey, *J. Org. Chem.* 23 (1958) 122.
- [12] R. Arshady, *Polymer*, im Druck.
- [13] R. Arshady, *Makromol. Chem. Rapid Commun.* 2 (1981) 513.

Stereospezifische Synthese von Palladium(II)-Komplexen makrocyclischer vierzähniger Phosphanliganden**

Von Rainer Bartsch, Sibbele Hietkamp, Stephen Morton und Othmar Stelzer*

Als Analoga der Kronenether sind mehrzähnige makrocyclische Phosphane von aktuellem Interesse^[1–3]. Die bisher beschriebenen Syntheseverfahren benötigen mehrere Stufen und liefern diese Liganden oder ihre Komplexe als Diastereomerengemische mit kaum befriedigenden Gesamtausbeuten. Unter Ausnutzung des „Template-Effekts“ gelang es uns, chirale Pd^{II}-Komplexe mit vierzähnigen makrocyclischen Phosphanliganden in *einem* Syntheseschritt stereospezifisch herzustellen.

Der Bisphosphankomplex 1 – in einfacher Weise aus K₂PdCl₄ und MeHP(CH₂)₂PHMe zugänglich – reagiert in Ethanol mit zwei Äquivalenten Acetylaceton unter Bildung zweier isomerer Cycloaddukte 2 und 3 der Zusammensetzung C₁₈H₄₀Cl₂O₄Pd. Isomer 2 ist in Ethanol schwerlöslich und fällt aus dem Reaktionsgemisch aus. Durch Umkristallisation aus Wasser bzw. Ethanol/Tetrahydrofuran lassen sich 2 und 3 rein isolieren.



Die neuen Pd^{II}-Komplexe 2 und 3 sind in wässriger Lösung völlig stabil. Die Leitfähigkeiten verdünnter Lösungen (ca. 10⁻⁴ M) weisen diese Komplexe als 1:2-Elektrolyte aus. Im IR-Spektrum von 2 und 3 treten bei 3180 bzw. 3200 cm^{-1} stark verbreiterte Banden auf, die den OH-Valenzschwingungen zugeordnet werden können. Interessanterweise zeigen beide Isomere im ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum nur ein Singulett (δ = 63.4 bzw. 60.6).

[*] Prof. Dr. O. Stelzer, Dr. R. Bartsch, Dr. S. Hietkamp, Dr. S. Morton
Fachbereich 9, Anorganische Chemie, Universität-Gesamthochschule
Gaußstraße 20, D-5600 Wuppertal 1

[**] 11. Mitteilung über Reaktionen koordinierter Liganden. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und dem Ministerium für Wissenschaft und Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen unterstützt. – 10. Mitteilung: R. Bartsch, S. Hietkamp, S. Morton, O. Stelzer, *J. Organomet. Chem.* 222 (1981) 263.