

derung des Alkenylrestes in die 2-Position, wie sie *Steglich* et al. für strukturell ähnliche, 4-alkyl- und 4-arylsubstituierte Systeme gefunden haben^[11].

Für die Synthese der 2-substituierten 3,3,3-Trifluoralanin-Derivate **4** ist eine Isolierung der 5(4*H*)-Oxazolone **3** nicht notwendig. Die Ringöffnung **3** → **4** wird durch Zugabe von Wasser zum Reaktionsgemisch erzielt. Die Amino-Funktion wird durch Kochen mit konz. HCl deblockiert. Bei den 5(4*H*)-Oxazolonen **3** handelt es sich um aminogruppengeschützte, carboxylgruppenaktivierte Aminosäure-Derivate, die direkt für den Einsatz in Peptidsynthesen geeignet sind^[12].

Die Reste R¹-R³ im Alkenylalkohol sind in weiten Grenzen variierbar. Auch höher substituierte Alkohole R²R⁴C=CR³-CR²R¹-OH wurden eingesetzt; die CC-Doppel- wie auch die CC-Einfachbindung des Alkohols können Teil eines Ringsystems sein. Dies eröffnet den Zugang zu Trifluoralanin-Derivaten mit Heteroarenen, Arenen, Hetero- und Carbocyclen als Substituenten^[13].

Darüber hinaus kann die durch die Reaktionssequenz **1** → **2** → **3** → **4** eingeführte Doppelbindung vielfältig funktionalisiert werden, so daß auch mehrfunktionelle trifluormethylsubstituierte Aminosäuren zugänglich werden^[13]. Für R² ≠ R³ entstehen Diastereomeren-Paare, die durch Kristallisation getrennt werden können.

Setzt man anstelle der Alkenylalkohole Alkynylalkohole ein (Schema 1), so erhält man über **6** und **7** 3,3,3-Trifluoralanin-Derivate mit einer α,β-Dien-Funktion in 2-Stellung. Dabei entstehen für R¹ ≠ R² wiederum Diastereomeren-Paare. Während die Ringöffnung **7** → **8** ohne Probleme gelingt, führten Versuche, die *N*-Benzoyl-Schutzgruppe abzuspalten, bislang immer zu einer Umwandlung der α,β-Dien-Funktion. Aminosäuren des Typs **8** sind unseres Wissens noch nicht beschrieben; ihre C=C=C-Einheit sollte den gezielten Aufbau einer breiten Palette neuartiger Trifluoralanin-Derivate ermöglichen. Die neuen Verbindungen wurden durch Schmelzpunkt, IR-, ¹H-NMR-, ¹³C-NMR-, und ¹⁹F-NMR-Spektren (Tabelle 1) sowie durch Massenspektren und Elementaranalysen charakterisiert.

Tabelle 1. Daten der Verbindungen **4a** und **8a** (alle R = H) [a].

4a: Ausbeute 78%; Fp = 141°C; IR (KBr): $\bar{\nu}$ = 3380, 1740, 1730, 1631, 1518 cm⁻¹; ¹⁹F-NMR: δ = 4.9 (s); ¹H-NMR: δ = 3.07 (1H, dd, ²J_{gem} = 14.2, ³J_{vic} = 7.4 Hz; -CH₂-), 3.38 (1H, dd, ²J_{gem} = 14.2, ³J_{vic} = 7.1 Hz; -CH₂-), 5.18 (1H, dd, ²J_{gem} = 1.8, ³J_{vic} = 11.0 Hz; H₂C=CH-), 5.28 (1H, dd, ²J_{gem} = 1.8, ³J_{trans} = 17.1 Hz; H₂C=CH-), 5.84 (1H, dddd, ¹J_{vic}(HC-CH₂) = 7.1, ³J_{vic}(HC-CH₂) = 7.4, ³J_{vic} = 11.0, ³J_{trans} = 17.1 Hz; H₂C=CH-), 7.46-7.59 (3H, m; Phenyl-H), 7.86-7.88 (2H, m; Phenyl-H), NH und OH sind nicht beobachtbar; ¹³C-NMR: δ = 29.81 (-CH₂-), 65.67 (C-CF₃; q, J = 27.7 Hz), 120.63 (H₂C=CH-), 125.37 (CF₃; q, J = 285.3 Hz), 128.04 (Phenyl-C), 129.27 (Phenyl-C), 131.20 (H₂C=CH-), 132.61 (Phenyl-C), 134.83 (Phenyl-C), 167.01, 167.21 (Ph-CO-, -CO₂H)

8a: Ausbeute 64%; Fp = 113-116°C; IR (KBr): $\bar{\nu}$ = 3290, 1982, 1762, 1650, 1533 cm⁻¹; ¹⁹F-NMR: δ = 4.4 (s); ¹H-NMR: δ = 5.18 (2H, dd, ²J_{gem} = 3.3, ⁴J = 6.7 Hz; H₂C=C=CH-), 5.84 (1H, t, ⁴J = 6.7 Hz; H₂C=C=CH-), 7.44-7.57 (3H, m; Phenyl-H), 7.88-7.90 (2H, m; Phenyl-H), 8.19 (1H, breit; NH), OH ist nicht beobachtbar; ¹³C-NMR: δ = 64.52 (C-CF₃; q, J = 27.9 Hz), 81.21 (H₂C=C=CH-), 87.91 (H₂C=C=CH-), 124.85 (CF₃; q, J = 285.9 Hz), 128.40 (Phenyl-C), 129.18 (Phenyl-C), 132.67 (Phenyl-C), 134.47 (Phenyl-C), 165.89, 167.16 (Ph-CO-, -CO₂H), 209.15 (H₂C=C=CH-)

[a] ¹⁹F-NMR: 56 MHz, [D₆]Aceton, Trifluoressigsäure (extern); ¹H-NMR: 360.134 MHz, [D₆]Aceton, TMS (intern); ¹³C-NMR: 90.556 MHz, [D₆]Aceton, TMS (intern), Protonen-breitbandentkoppelt.

Über weitere Anwendungsmöglichkeiten von 5-Fluor-4-trifluormethyl-1,3-azolen für die Synthese von 3,3,3-Trifluoralanin-Derivaten sowie für den Aufbau trifluormethylsubstituierter heterocyclischer Systeme mittlerer Ringgröße soll an anderer Stelle berichtet werden.

Arbeitsvorschrift

Zu einer Lösung von 2.31 g (10 mmol) **1** in 30 mL wasserfreiem Dioxan gibt man 10 mmol des entsprechenden Alkenyl- oder Alkynylalkohols und 1.12 g (20 mmol) festes KOH. Nach kurzer Induktionsperiode erfolgt eine deutliche Erwärmung. Zeigt die ¹⁹F-NMR-Analyse vollständigen Umsatz an, wird der Reaktionsansatz mit 10 mL Wasser versetzt und nach vollständiger Ringöffnung von **3** bzw. **7** (¹⁹F-NMR-Analyse) zur Trockene eingedampft. Der Rückstand wird in Wasser/Ether (1/1) aufgenommen und die Etherphase zweimal mit Wasser extrahiert. Die vereinigten wäßrigen Phasen werden mit halbkonzentrierter HCl angesäuert (pH = 1-2) und mit Ether dreimal extrahiert. Die Etherauszüge werden über Natriumsulfat getrocknet. Nach Entfernung des Lösungsmittels im Vakuum wird der Rückstand aus Ether/Pentan umkristallisiert.

Eingegangen am 6. Oktober 1987 [Z 2463]
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht.

CAS-Registry-Nummern:

1: 70276-69-6 / **3a**: 114490-65-2 / **3b**: 114490-66-3 / **3c**: 114490-67-4 / **3d**: 114490-68-5 / **3e**: 114490-69-6 / **3f** (Isomer 1): 114490-70-9 / **3f** (Isomer 2): 114490-71-0 / **3g** (Isomer 1): 114490-72-1 / **3g** (Isomer 2): 114490-73-2 / **3h**: 114490-74-3 / **4a**: 114490-81-2 / **4b**: 114490-82-3 / **4c**: 114490-83-4 / **4d**: 114490-84-5 / **4e**: 114490-85-6 / **4f** (Isomer 1): 114490-86-7 / **4f** (Isomer 2): 114490-87-8 / **4g** (Isomer 1): 114490-88-9 / **4g** (Isomer 2): 114490-75-4 / **4h**: 114490-76-5 / **5a**: 114490-94-7 / **5b**: 114490-95-8 / **5c**: 114490-96-9 / **5d**: 114490-97-0 / **5e**: 114490-98-1 / **5f** (Isomer 1): 114490-99-2 / **5f** (Isomer 2): 114491-00-8 / **5g** (Isomer 1): 114491-01-9 / **5g** (Isomer 2): 114504-90-4 / **5h**: 114491-02-0 / **7a**: 114490-77-6 / **7b** (Isomer 1): 114490-78-7 / **7b** (Isomer 2): 114490-79-8 / **7c** (Isomer 1): 114504-89-1 / **7c** (Isomer 2): 114490-80-1 / **8a**: 114490-89-0 / **8b** (Isomer 1): 114490-90-3 / **8b** (Isomer 2): 114490-91-4 / **8c** (Isomer 1): 114490-92-5 / **8c** (Isomer 2): 114490-93-6 / H₂C=CHCH₂OH: 107-18-6 / H₂C=CHCH(CH₃)OH: 598-32-3 / H₂C=CHCH(C₂H₅)OH: 616-25-1 / H₂C=CHCH(*n*-C₃H₇)OH: 4798-44-1 / H₂C=CHCH(C₂H₅)OH: 922-65-6 / H₃CCH=CHCH₂OH: 6117-91-5 / *n*-C₃H₇CH=CHCH₂OH: 2305-21-7 / H₃C(H₃C)C=CHCH₂OH: 556-82-1 / HOCH₂C≡CH: 107-19-7 / C₂H₅(HO)CHC≡CH: 4187-86-4 / C₃H₇(H₃C)(HO)CC≡CH: 77-75-8.

- [1] a) K. Burger, M. Gold, R. Simmerl, A. Gieren, G. Weber, T. Hübner, *Chem. Ztg.* 110 (1986) 422; b) K. Burger, D. Hübl, P. Gertitschke, *J. Fluorine Chem.* 27 (1985) 327.
- [2] a) W. Steglich, H.-U. Heininger, H. Dworschak, F. Weygand, *Angew. Chem.* 79 (1967) 822; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 6 (1967) 808; b) F. Weygand, W. Steglich, W. Oettmeier, *Chem. Ber.* 103 (1970) 818.
- [3] G. C. Barrett in R. C. Sheppard (Hrsg.): *Amino Acids, Peptides and Proteins*, Vol. 12, The Royal Chemical Society, London 1981, S. 11, zit. Lit.
- [4] a) R. Filler, Y. Kobayashi (Hrsg.): *Biomedical Aspects of Fluorine Chemistry*, Kodansha, Tokio, Elsevier Biomedical, Amsterdam 1982; b) J. Kollonitsch in [4a], S. 93 ff.
- [5] J. T. Welch, *Tetrahedron* 43 (1987) 3123, zit. Lit.
- [6] a) F. Weygand, W. Steglich, W. Oettmeier, A. Maierhofer, R. S. Loy, *Angew. Chem.* 78 (1966) 640; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 5 (1966) 600; b) F. Weygand, W. Steglich, F. Fraunberger, *ibid.* 79 (1967) 822 bzw. 6 (1967) 807; c) F. Weygand, W. Steglich, W. Oettmeier, *Chem. Ber.* 103 (1970) 1655.
- [7] A. Uskert, A. Neder, K. Endre, *Magy. Kem. Foly.* 79 (1973) 333; *Chem. Abstr.* 79 (1973) 79147r.
- [8] J. T. Greig in [4a], S. 163.
- [9] K. Burger, R. Ottlinger, H. Goth, J. Firl, *Chem. Ber.* 115 (1982) 2494.
- [10] K. Burger, D. Hübl, K. Geith, *Synthesis* 1988, 194.
- [11] a) B. Kübel, G. Höfle, W. Steglich, *Angew. Chem.* 87 (1975) 64; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 14 (1975) 58; b) N. Engel, B. Kübel, W. Steglich, *ibid.* 89 (1977) 408 bzw. 16 (1977) 394.
- [12] F. Weygand, K. Burger, K. Engelhardt, *Chem. Ber.* 99 (1966) 1461.
- [13] K. Gaa, *Diplomarbeit*, Technische Universität München 1987.

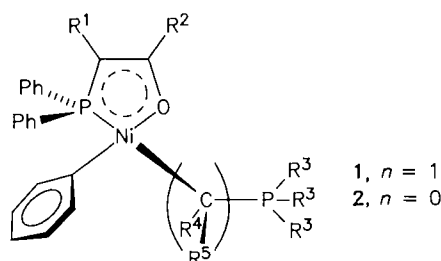
Acetylen-Polymerisation mit Ylid-Nickel-Katalysatoren

Von K. Alexander Ostoja Starzewski* und Josef Witte

Bis(ylid)nickel-Katalysatorsysteme Ni⁰/Ph₃PCR¹CR²O/
R₃PCR⁴R⁵ (bei R¹ bis R⁵ kann es sich z. B. um Alkyl- und Arylreste oder um Heteroatomsubstituenten handeln) bilden in Lösung bevorzugt quadratisch-planare Phenylnickel-

[*] Dr. K. A. Ostoja Starzewski, Dr. J. Witte
Bayer AG, Zentrale Forschung und Entwicklung
Wissenschaftliches Hauptlaboratorium
D-5090 Leverkusen 1

Komplexe mit einem Phosphinoenolat- und einem strukturell intakt koordinierten Ylid-Liganden **1**^[1]. Diese Verbindungen sind hochwirksame Katalysatoren für die Ethen-Oligo- und -Polymerisation^[1-3] sowie für die Copolymerisation von Ethen mit α -Olefinen^[4]. Sie übertreffen in ihrer Aktivität die verwandten Phosphan-Komplexe **2**^[5].



Wir haben nun festgestellt, daß die Komplexe **1** und **2** auch die Acetylen-Polymerisation katalysieren. Über die *stöchiometrische Insertion* von Diphenylacetylen in die Ni-C_{phenyl}-Bindung eines mit **2** verwandten Phosphan-komplexes ist zwar kürzlich berichtet worden^[6], nicht jedoch über katalytische Reaktionen. Die Reaktion geht über den denkbaren Primärschritt des Katalysezyklus nicht hinaus.

Bemerkenswert ist die katalytische Aktivität der Bis-(ylid)nickel-Katalysatoren **1** bei der Acetylen-Polymerisation in sehr unterschiedlichen Lösungsmitteln (siehe dazu Tabelle 1). Anders als bei den Phosphan-Derivaten **2** steigt die „Turnover“-Zahl mit der Polarität der Solventien deutlich an. Nach einstündiger Polymerisation mit [NiPh(Ph₂PCHCPhO)(Me₃PCH₂)] **1a** in Dimethylsulfoxid bei 60°C unter Normaldruck werden ca. 500 mol Acetylen pro mol Nickel · 1 bar umgesetzt.

Tabelle 1. Acetylen-Polymerisationsaktivität des Ylid-Nickel-Katalysators **1a** in verschiedenen Lösungsmitteln bei ca. 60°C und 1 bar Acetylen.

Lösungsmittel	Aktivität [a]
Cyclohexan	22
Aceton [b]	31
Acetonitril	169
Dimethylformamid (DMF)	223
Dimethylsulfoxid (DMSO)	492

[a] mol umgesetztes Acetylen pro mol Nickel. [b] Unter Rückfluß.

Die Reaktion in DMSO ist schnell, und man kann mit 1 mmol Katalysator **1a** (Einzelpuls-Verfahren) nach 5 min Einleiten von Acetylen mehr als 5 g Polyacetylen isolieren; dies entspricht einem Umsatz von ca. 200 mol Acetylen pro mol Nickel. Die Polymerisation ist stark exotherm, und die Innentemperatur steigt ohne Kühlung von 60 auf 110°C^[7]. Die Polyacetylen-Ausbeute hängt deutlich von der Reaktionstemperatur ab. Optimale Aktivität findet man bei 60°C, aber selbst bei 100°C werden in 1 h noch etwa 300 mol Acetylen pro mol Nickel umgesetzt.

Das Bis(ylid)nickel-System übertrifft damit in seiner normierten Aktivität (mol C₂H₂/mol Ni · bar · h) unseres Wissens alle bekannten Acetylen-Polymerisationskatalysatoren auf Nickelbasis^[8,9].

Die isolierbaren Einkomponenten-Katalysatoren sind besonders geeignet, um Ligandeneinflüsse zu studieren. Unter dem Gesichtspunkt von Struktur/Aktivitäts-Bezie-

hungen läßt die Acetylen-Polymerisation interessante Parallelen zur Ethen-Polymerisation erkennen. Wieder sind Komplexe mit intakten Ylidliganden **1** katalytisch aktiver als verwandte Phosphan-Derivate **2**^[10]. Bei den Acetyl-Katalysatoren [NiPh(Ph₂PCHCMeO) (Ylid intakt)] bewirkt Benzyliden(triisopropyl)phosphoran besondere Aktivitätssteigerung (Tabelle 2). Unter Beibehaltung des intakt koordinierten Trimethyl(methylen)phosphorans steigt wie schon bei der Ethen-Polymerisation die Aktivität in der Reihe Formyl (R² = H) < Acetyl (R² = Me) < Benzoyl (R² = Ph).

Tabelle 2. Acetylen-Polymerisationsaktivität verschiedener Ylid-Nickel-Katalysatoren **1**, **2**.

Katalysator [a]	Katalysator-Dosierung [b]	Aktivität [c]
[NiPh(Ph ₂ PCHCMeO)(Ph ₃ P)] 2a	A	35
[NiPh(Ph ₂ PCHCMeO)(i-Pr ₃ PCH ₂)] 1b	A	215
[NiPh(Ph ₂ PCHCMeO)(i-Pr ₃ PCHPh)] 1c	A	319
[NiPh(Ph ₂ PCHCHO)(Me ₃ PCH ₂)] 1d	B	73
[NiPh(Ph ₂ PCHCMeO)(Me ₃ PCH ₂)] 1e	B	258
[NiPh(Ph ₂ PCHCPhO)(Me ₃ PCH ₂)] 1a	B	492

[a] 1 mmol in 20 mL Toluol, Polymerisation in 80 mL DMSO, Polymerisationstemperatur 60°C, Polymerisationszeit 1 h. [b] A = Einzelpuls-Verfahren, B = Multipuls-Verfahren. [c] mol umgesetztes Acetylen pro mol Nickel.

Arbeitsvorschrift

Unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit werden bei 60°C in 80 mL DMSO unter Einleiten von Acetylen langsam 529 mg (1 mmol) **1a** [1] in 20 mL Toluol so zugetropft, daß ohne Außenheizung die Innentemperatur bei ca. 60°C gehalten wird. Nach 1 h bei 60°C wird schwarzes Polyacetylen-Pulver durch Schlenk-Filtration isoliert, nacheinander mit Ethanol, Aceton und Ether gewaschen sowie im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 12,8 g (93% *trans*-/7% *cis*-Doppelbindungen, FT-IR).

Eingegangen am 18. Januar 1988 [Z 2580]

- [1] K. A. Ostojka Starzewski, J. Witte, *Angew. Chem.* 97 (1985) 610; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 599.
- [2] K. A. Ostojka Starzewski, J. Witte, *Angew. Chem.* 99 (1987) 76; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 63.
- [3] K. A. Ostojka Starzewski, J. Witte in R. Quirk (Hrsg.): *Proc. Int. Symp. Transition Metal Catalyzed Polymerizations, Akron, OH, USA 1986*, Cambridge University Press, New York 1988, im Druck.
- [4] K. A. Ostojka Starzewski, J. Witte, K. H. Reichert, G. Vasilou in W. Kaminsky, H. Sinn (Hrsg.): *Proc. Int. Symp. Transition Metals and Organometallics as Catalysts for Olefin Polymerization*, Hamburg 1987, Springer, Heidelberg 1988, im Druck.
- [5] W. Keim, F. H. Kowaldt, R. Goddard, C. Krüger, *Angew. Chem.* 90 (1978) 493; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 17 (1978) 466.
- [6] W. Keim, A. Behr, B. Gruber, B. Hoffmann, F. H. Kowaldt, U. Kürschner, B. Limbäcker, F. P. Sistig, *Organometallics* 5 (1986) 2356.
- [7] Um unerwünschte Temperaturspitzen beim Einzelpuls-Verfahren zu vermeiden, kann die Polymerisation auch nach der Multipuls-Methode durchgeführt werden, wobei der gelöste Katalysator parallel zum Acetylenverbrauch zudosiert wird. Die Innentemperatur der Reaktionslösung läßt sich dann durch die Polymerisationswärme steuern.
- [8] a) M. L. H. Green, N. Nehme, G. Wilkinson, *Chem. Ind. (London)* 1960, 985; b) L. B. Luttinger, *J. Org. Chem.* 27 (1962) 1591; c) W. F. Daniels, *ibid.* 29 (1964) 2936; d) L. Porri, M. C. Gallazi, G. Vitulli, *Polym. Lett.* 5 (1967) 629; e) J. P. Martella, W. C. Kaska, *Tetrahedron Lett.* 1968, 4889; f) S. Ceriotti, G. Longoni, P. Chini, *J. Organomet. Chem.* 174 (1979) C27; g) Shen Zhiquan, Wang Zheng, Wang Guoping, Yu Luping, *Scientia Sinica* 30 (1987) 809.
- [9] Überblick über den Stand der Acetylen-Polymerisation: C. Kröhnke, G. Wegner in H. Bartl, J. Falbe: *Houben-Weyl. Methoden der organischen Chemie, Bd. E20, Makromolekulare Stoffe, Teil 2*, Thieme, Stuttgart 1987, S. 1312ff.; A. M. Saxman, R. Liepins, M. Aldissi, *Prog. Polym. Sci.* 11 (1985) 57.
- [10] Über Besonderheiten der Elektronenstruktur von Yliden haben wir ausführlich berichtet: K. A. Ostojka Starzewski et al., *Phosphorus Sulfur* 18 (1983) 448; *Inorg. Chem.* 18 (1979) 3307; *J. Mol. Struct.* 51 (1979) 3307; *J. Am. Chem. Soc.* 98 (1976) 8486; *Phosphorus* 6 (1976) 177; *Chem. Ber.* 109 (1976) 473; *J. Organomet. Chem.* 93 (1975) C20; *Angew. Chem.* 87 (1975) 197; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 14 (1975) 173; *J. Organomet. Chem.* 65 (1974) 311; *J. Organomet. Chem.* 42 (1972) C35.