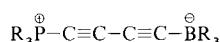
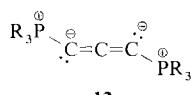


Die erfolgreiche Synthese von **9** legt die Frage nahe, ob man auch das C₃-Molekül „stabilisieren“ könnte. Dies sollte analog zur Stabilisierung eines C-Atoms in **1** wieder durch zwei Donormoleküle möglich sein (**13**). Entsprechend müßte



14

C₄ dann wieder wie C₂ durch ein Donor- und ein Acceptor-molekül stabilisiert werden (**14**). Mit Versuchen zur Synthese derartiger Systeme sind wir beschäftigt.

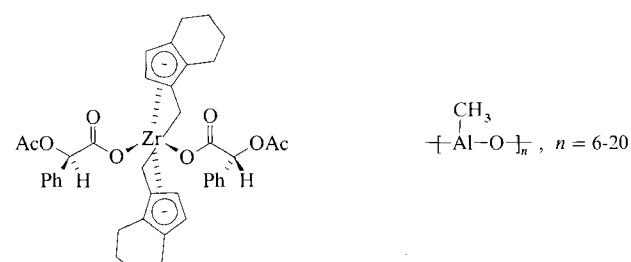
Eingegangen am 27. Februar,
ergänzte Fassung am 20. Juni 1989 [Z 3195]

CAS-Registry-Nummern:

2, 122068-87-5; 3, 6104-47-8; 5, 122068-86-4; 6a, 960-71-4; 6b, 1694-84-4; 7, R = Ph, 122068-88-6; 7, R = CH₂Ph, 122068-89-7; 9a, 122068-90-0; 9b, 122092-57-3; 11, 122068-91-1; 12, 122068-92-2; Phenylazid, 622-37-7; Diazomethan, 334-88-3; Diazoessigester, 623-73-4.

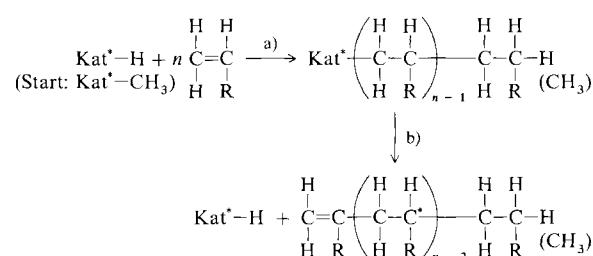
- [1] Übersicht: H. Schmidbaur, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* 27 (1979) 620.
- [2] a) W. C. Kaska, D. K. Mitchell, R. F. Reichelderfer, *J. Organomet. Chem.* 47 (1973) 391; b) H. Schmidbaur, *Angew. Chem. 95* (1983) 980; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 907.
- [3] Zur Elektronenstruktur von C₂ im Grundzustand vgl. G. Herzberg: *Atomic Spectra and Atomic Structure, Vol. I, Spectra of Diatomic Molecules*, van Nostrand, Princeton, NJ, USA 1961, S. 344.
- [4] C. Charrier, W. Chodchiewicz, P. Cadiot, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1966, 1002.
- [5] Zu C₂-Einheiten vgl. R. Hoffmann, *Angew. Chem. 100* (1988) 1653; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 1593.
- [6] NMR-Meßfrequenzen: ¹³C: 100.6; ¹H: 399.7; ³¹P: 161.8; ¹¹B: 128.2 MHz.
- [7] H. J. Bestmann, L. Kisielowski, *Chem. Ber.* 116 (1983) 1320.
- [8] 9a: bräunliche Quadrate; monoklin, Raumgruppe P2₁/c, $a = 988.8(2)$, $b = 1378.6(4)$, $c = 1922.9(5)$ pm, $\beta = 100.3(2)$, $V = 2579 \times 10^6$ pm³, $\rho_{\text{ber}} = 1.20$ g cm⁻³, $Z = 4$; gemessene Reflexe 9372, unabhängige Reflexe 7494, „beobachtete“ Reflexe 3865 ($F > 6\sigma(F)$); $R = 0.066$, $R_w = 0.081$; 318 verfeinerte Parameter. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-53823, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [9] 3-21G-Basisatz: J. S. Binkley, J. A. Pople, W. S. Hehre, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 939; M. S. Gordon, J. S. Binkley, J. A. Pople, W. J. Pietro, W. J. Hehre, *ibid.* 104 (1982) 2792.
- [10] Zu gewinkelten Mehrfachbindungssystemen vgl. T. A. Albright, P. Hoffmann, E. Rossi, *Z. Naturforsch. B* 35 (1980) 343; G. Trinquier, J. P. Malrien, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 5303.

Polymere herzustellen^[1-3]. Setzt man statt des Racemates eines der beiden Enantiomere der Übergangsmetallverbindung ein, sollten die gebildeten Polyolefine in Lösung praktisch keine optische Aktivität zeigen^[4]. Im Gegensatz dazu sind bei Oligomeren meßbare Drehwerte zu erwarten. So gelang es Pino et al., durch Hydrooligomerisation von Propen mit diesem Katalysatorsystem^[5, 6] optisch aktive Alkane zu synthetisieren. Präparativ interessanter sind die reaktiveren, optisch aktiven Alkene. Für deren Synthese durch asymmetrische Oligomerisation muß zur Molmassensteuerung statt der Hydrierung eine Methode angewendet werden, die unter Erhalt der terminalen Doppelbindung zu ähnlich geringen Oligomerisationsgraden führt. Dies gelingt durch Erhöhung der Katalysatorkonzentration bei gleichzeitiger Verringerung der Monomerkonzentration, da dadurch die Kettenabbruchreaktion der Polymerisation relativ zur Kettenwachstumsreaktion schneller wird.



Schema 1. Strukturformeln von (S)-[1,1'-Ethylenbis(4,5,6,7-tetrahydro-1-indenyl)]zirconiumbis(O-acetyl-(R)-mandelat) und Methylaluminoxan.

Mit (S)-[1,1'-Ethylenbis(4,5,6,7-tetrahydro-1-indenyl)]zirconiumbis(O-acetyl-(R)-mandelat)^[7] und Methylaluminoxan^[8] (Schema 1) konnten so optisch aktive Propen- und 1-Buten-Oligomere hergestellt werden. Das Mandelat wurde verwendet, da es ähnlich aktiv wie das entsprechende Dichlorid und reiner als dieses zu erhalten ist. Im ersten Schritt wird ein Olefinmolekül in eine Übergangsmetall-Methyl-Bindung, die durch Methylierung mit Methylaluminoxan gebildet worden ist, inseriert (Schema 2). Daran schließt sich durch weitere Insertion das Kettenwachstum an. Durch β -Wasserstoff-Übertragung auf das Übergangsmetallatom oder ein komplexgebundenes Olefin kommt es zum Kettenabbruch, bei dem neben dem Oligomer die Hydrido- oder Alkylübergangsmetallverbindung entsteht, die neue Insertionsschritte ermöglicht. Pro Molekül Katalysator und Stunde werden bis zu 100 Propen- oder 1-Buten-Moleküle inseriert.



Schema 2. Reaktionsschema für die Oligomerisation von Olefinen mit chiralen Zirconocen/Aluminoxan-Katalysatoren. a) Start- und Wachstumsreaktion. b) Kettenabbruch.

Gaschromatographisch (Abb. 1) ließen sich 1-Buten-Dimere bis -Heptamere nachweisen. Es handelt sich jeweils um Isomerengemische, die für die Trimere und die höheren Oligomere hauptsächlich aus Konfigurationsisomeren bestehen.

Asymmetrische Oligomerisation von Propen und 1-Buten mit einem Zirconocen/Aluminoxan-Katalysator**

Von Walter Kaminsky*, Aurelia Ahlers und Nico Möller-Lindenhof

Professor Hansjörg Sinn zum 60. Geburtstag gewidmet

Mit chiralen Übergangsmetallverbindungen, z. B. (R,S)-[1,1'-Ethylenbis(4,5,6,7-tetrahydro-1-indenyl)]zirconiumdichlorid, und Methylaluminoxan als Cokatalysator gelingt es, aus Propen und längerketigen α -Olefinen hochisotaktische

[*] Prof. Dr. W. Kaminsky, Dipl.-Chem. A. Ahlers, Dipl.-Chem. N. Möller-Lindenhof

Institut für Technische und Makromolekulare Chemie der Universität Bundesstraße 45, D-2000 Hamburg 13

[**] Diese Arbeit wurde von der Volkswagen-Stiftung gefördert. Herrn Prof. Dr. H. H. Brinzingen (Konstanz) wird für die Hilfe bei der Synthese der optisch aktiven Zirconocene gedankt.

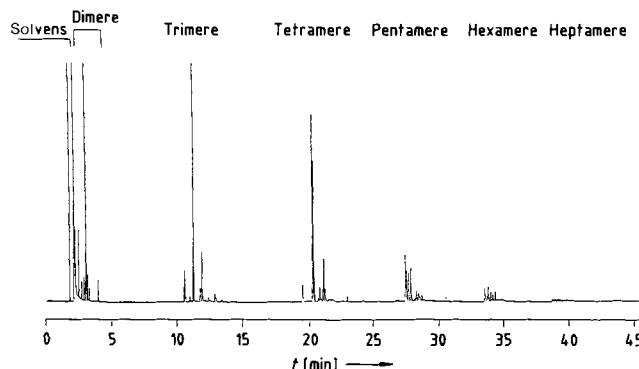


Abb. 1. Gaschromatographische Trennung der Produkte der Oligomerisation von 1-Buten (50m-Kapillarsäule CP Sil 5 CB; 10×0.32 mm; $d_i 0.12 \mu\text{m}$; Temperatur $50\text{--}270^\circ\text{C}$).

hen. Die Di- und Trimerengemische enthalten jeweils zu 88 bzw. 78 Gew.-% eine Hauptkomponente. Die Tetramerenfraktion besteht zu 72 % aus einem 5:4-Gemisch der diastereomeren $(R,R)/(S,S)$ - und $(R,S)/(S,R)$ -2,4,6-Triethyl-1-decene (da der Katalysator nicht vollständig stereospezifisch arbeitet, müssen alle vier Konfigurationsisomere vorliegen). Analog handelt es sich bei den Hauptkomponenten der Pentamerenfraktion um die vier möglichen Enantiomerengruppen von 2,4,6,8-Tetraethyl-1-dodecen. Bei vergleichbaren Oligomerisationsbedingungen liefert Propen bevorzugt Pentamere und 1-Buten Tri- und Tetramere (Tabelle 1).

Tabelle 1. Anteil [Gew.-%] an Propen- und 1-Buten-Oligomeren unterschiedlichen Oligomerisationsgrades n [a].

n	2	3	4	5	6	7
Propen-Oligomere	2.4	8.9	11.5	12.2	11.3	9.4
Buten-Oligomere	9.5	17.9	17.5	14.3	10.2	5.3

[a] Bei den restlichen 44.3 bzw. 25.3 Gew.-% handelt es sich um höhere Oligomere.

Das ^1H -NMR-Spektrum des 1-Buten-Oligomerengemisches (gemessen in CDCl_3 /TMS) zeigt im Bereich olefinischer Protonen zwei Singulets bei $\delta = 4.69$ und 4.74, die in Einklang mit berechneten chemischen Verschiebungen^[9] und den Ergebnissen der ^{13}C -NMR-Spektroskopie 2-Alkylsubstituierten 1-Alkenen zuzuordnen sind.

Die ersten drei Oligomerenfraktionen wurden destillativ getrennt und ^{13}C -NMR-spektroskopisch, massenspektrometrisch sowie polarimetrisch (Tabelle 2) untersucht.

Die Alkene haben die Strukturen, die bei 1,2-Insertion der Monomere zu erwarten sind. Dementsprechend ist die Zahl der Chiralitätszentren stets um zwei kleiner als der Oligomerisationsgrad. Bei 1-Buten gelang König et al.^[10] gaschromatographisch die Trennung der Enantiomere des Trimerengemisches an einer modifizierten Cyclodextrinphase. Daraus wurde der Enantiomerenüberschuss ee für die erste asymmetrische Teilreaktion der Butenoligomerisation zu 27 % bestimmt. In Analogie zu den Ergebnissen der Hydrooligomerisation von Propen^[15] sollte diese asymmetrische Reaktion bevorzugt das (R) -Enantiomer liefern. Die Stereoselektivität der zweiten diastereoselektiven Teilreaktion ist deutlich höher, da die Stereozentren des wachsenden Oligomers zu einer doppelten Stereodifferenzierung führen^[15]. Aus dem gaschromatographisch ermittelten Diastereomerenverhältnis (1:1.25) der Triethyl-1-decene kann geschlossen werden, daß mit einer Stereoselektivität von 80 % das zweite Chiralitätszentrum in R -Konfiguration gebildet wird. In Einklang da-

Tabelle 2. Werte für die molare Drehung $[\Phi]_D^T$ von Alkenen, hergestellt durch asymmetrische Oligomerisation von Propen und 1-Buten.

Oligomere	Struktur der Hauptkomponente	$[\Phi]_{589}^{25}$	$[\Phi]_{365}^{25}$	c [a] $[\text{mg ml}^{-1}]$
aus Propen				
$n = 2$	<chem>CC=CC</chem>	0.0	0.0	11.5
$n = 3$	<chem>CC(C)=CC=CC</chem>	+1.1	+3.7	10.9
$n = 4$	<chem>CC(C)=CC(C)=CC=CC</chem>	+4.7	+14.6	10.1
aus 1-Buten				
$n = 2$	<chem>CC(C)=CC</chem>	0.0	0.0	56.2
$n = 3$	<chem>CC(C)=CC(C)=CC=CC</chem>	-0.7	-2.5	61.0
$n = 4$	<chem>CC(C)=CC(C)=CC(C)=CC=CC</chem>	-2.6	-9.4	58.1

[a] Konzentration in der Meßküvette ($l = 1 \text{ dm}$). Lösungsmittel: Toluol.

mit nimmt auch die molare Drehung zu, und zwar etwa um den Faktor 4 (siehe Tabelle 2).

Abbildung 2 zeigt das ^{13}C -NMR-Spektrum der aus 1-Buten erhaltenen Trimerenfraktion. Der Vergleich zwischen den berechneten^[11, 12] und den gemessenen chemischen Verschiebungen der Kohlenstoffkerne ergibt die in Abbildung 2

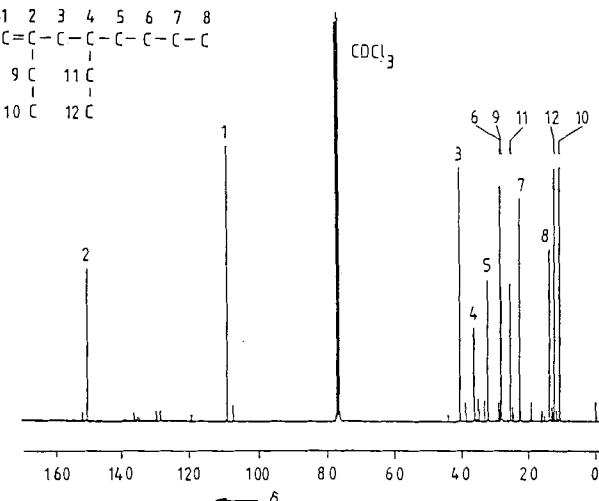


Abb. 2. 90.6MHz- ^{13}C -NMR-Spektrum der Trimerenfraktion der Oligomerisation von 1-Buten, gemessen in CDCl_3 (Hauptkomponente: 2,4-Diethyl-1-octen).

wiedergegebene Struktur, die durch massenspektrometrische Daten gestützt wird. Im Massenspektrum des gaschromatographisch (GC/MS-Kopplung) getrennten Trimerengemisches treten neben dem Peak für das Molekülion (m/z 168) die Peaks der für Alkene typischen $[\text{C}_n\text{H}_{2n-1}]^{\oplus}$ -Fragmentionen und des Produkts der McLafferty-Umlagerung (m/z 70), die bei vielen 2-Alkyl-substituierten 1-Alkenen die Hauptfragmentierung ist^[13], auf.

Wir konnten somit zeigen, daß es möglich ist, mit geringen Mengen an optisch aktivem Katalysator (10^{-4} mol) Molekülen an optisch aktiven Alkenen aus einfachen Olefinen

zu synthetisieren. Die Oligomerisation läßt sich so steuern, daß überwiegend Di- bis Pentamere gebildet werden. Derartige Alkene waren bisher nur durch komplizierte, mehrstufige Synthesen zugänglich. Zur Synthese von Pheromonen und chiralen, gering funktionalisierten Verbindungen könnten diese Oligomere eingesetzt werden.

Arbeitsvorschriften

Die Arbeiten wurden unter Argon ausgeführt. In einem 1L-Glasautoklaven wurden 155 mL Toluol, 520 mg (9.0×10^{-3} mol Al) Methylaluminoxan und 56.6 mg (7.6×10^{-5} mol) (*S*)-[1,1'-Ethylenbis(4,5,6,7-tetrahydro-1-indenyl)]zirconiumbis(*O*-acetyl-*R*-mandelat) ($[\alpha]_{589}^{25} = -20.5$ ($c = 9.7 \text{ mg mL}^{-1}$ in Toluol, $l = 1 \text{ dm}$) vorgelegt und auf 50°C thermostatisiert. Danach wurden 32.14 g (0.57 mol) 1-Buten innerhalb von 16 h über einen Massendurchflußregler zugeführt. Anschließend wurde der Ansatz mit 10proz. Kalilauge gerührt und destillativ fraktioniert. Ausbeute: 26.2 g (81%) eines farblosen Öls; $[\alpha]_{589}^{25} = -0.8$ ($c = 86.8 \text{ mg mL}^{-1}$ in Toluol).

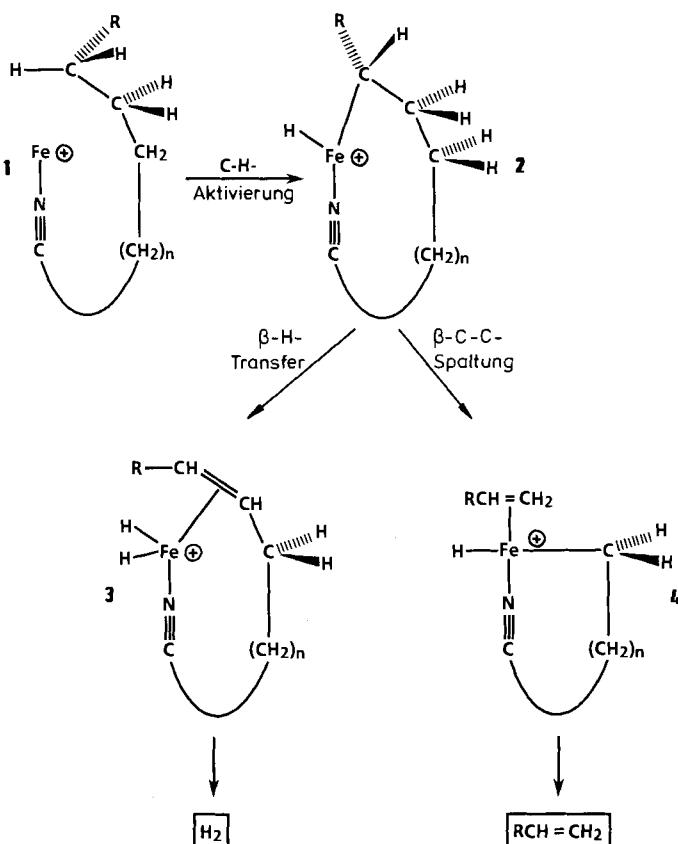
Analog wurden 20.4 g (0.48 mol) Propen in einem Zeitraum von 19 h zudosiert. Ausbeute: 18.0 g (88%); $[\alpha]_{589}^{25} = +3.3$ ($c = 10.9 \text{ mg mL}^{-1}$ in Toluol).

Eingegangen am 27. Oktober 1988
ergänzte Fassung am 13. Juni 1989 [Z 3027]

- [1] W. Kaminsky, K. Küpper, H. H. Brintzinger, F. R. W. P. Wild, *Angew. Chem.* 97 (1985) 507; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 507.
- [2] J. A. Ewen, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 6355.
- [3] W. Kaminsky, *Angew. Makromol. Chem.* 145/146 (1986) 149.
- [4] P. Pino, *Adv. Polym. Sci.* 4 (1966) 393.
- [5] P. Pino, P. Cioni, J. Wei, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 6189.
- [6] P. Pino, P. Cioni, M. Galimberti, J. Wei, N. Piccolrovazzi in W. Kaminsky, H. Sinn, (Hrsg.): *Transition Metals and Organometallics as Catalysts for Olefin Polymerization*, Springer, Berlin 1988, S. 269.
- [7] A. Schäfer, E. Karl, L. Zsolnai, G. Huttner, H. H. Brintzinger, *J. Organomet. Chem.* 328 (1987) 87.
- [8] W. Kaminsky, H. Hähnse, Dtsch. Pat.-Anm. P 32 403 836, Verfahren zur Herstellung von oligomeren Aluminoxanen (1982), Hoechst AG; *Chem. Abstr.* 101 (1984) 73242u.
- [9] R. J. Abraham, P. Loftus: *Proton and Carbon-13 NMR Spectroscopy*, Heyden & Son, London 1978, S. 18.
- [10] a) W. A. König, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* 37 (1989) 471; b) W. A. König, S. Lutz, G. Wenz, *Angew. Chem.* 100 (1988) 989; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 979.
- [11] D. E. Dorman, M. Jautelat, J. D. Roberts, *J. Org. Chem.* 36 (1971) 2757.
- [12] L. P. Lindeman, J. Q. Adams, *Anal. Chem.* 43 (1971) 1245.
- [13] K. K. Mayer, C. Djerassi, *Org. Mass Spectrom.* 5 (1971) 817.

Reaktionen bekannt, denen ein ähnliches Prinzip zugrunde liegt^[11]. *Breslow*^[1a, b] hat für dieses Konzept den Begriff „ferngesteuerte Funktionalisierung“ (remote functionalization) geprägt.

Kürzlich gelang es uns^[2] und später einer anderen Arbeitsgruppe^[3] zu zeigen, daß in der Gasphase ein ähnliches Prinzip für diverse *flexible* Moleküle wie aliphatische Nitrile^[2, 3], Isonitrile^[4], Amine^[5], Alkohole^[6], Ketone^[7], Alkine^[8] und Allene^[9] existiert. Es wurde gezeigt, daß beispielsweise bei Fe^{\oplus} -Komplexen von Nitrilen **1** nichtaktivierte C-H-Gruppen selektiv funktionalisiert werden (Schema 1). Detaillierte Studien^[2] legen folgenden Mechanismus



Schema 1.

nahe: Bei Nitrilen, die vier bis sieben C-Atome enthalten, aktiviert das an der funktionellen Gruppe end-on-verankerte Fe^{\oplus} ausschließlich C-H-Bindungen der Methylgruppe ($\text{R} = \text{H}$). Der oxidativen Addition (**1** \rightarrow **2**) folgt in einer Konkurrenzreaktion entweder ein β -H-Transfer (**2** \rightarrow **3**) oder eine β -C-C-Spaltung (**2** \rightarrow **4**). Aus den so erzeugten Intermediaten wird anschließend H_2 bzw. C_2H_4 eliminiert. Ist die Alkylkette länger, so werden auch innere C-H-Bindungen aktiviert. Während die bisher durchgeführten Untersuchungen^[2-9] eine recht genaue Beschreibung des Reaktionsmechanismus zulassen, gibt es bisher keine Beispiele, die auf eine *mehr*fache ferngesteuerte Funktionalisierung räumlich getrennter Segmente flexibler Moleküle hinweisen. Wir stellen hier zum ersten Mal Systeme vor, in denen ein solches Konzept verwirklicht worden ist.

Im Massenspektrum massenselektierter, metastabiler Ionen^[10] des Komplexes $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5]_2\text{CHCN}/\text{Fe}^{\oplus}$ **5a** treten Signale auf, die der Abspaltung von H_2 (47%), C_2H_4 (30), C_3H_6 (15) und C_4H_8 (3) entsprechen; diese Fragmente werden wie in Schema 1 gezeigt abgespalten^[2, 11]. Anders verhält es sich mit den Signalen, die formal aus der Eliminierung von C_2H_6 und C_3H_8 (jeweils 3%) resultieren. Folgende

Sukzessive „ferngesteuerte Funktionalisierung“ räumlich getrennter flexibler Molekülsegmente durch nackte Fe^{I} -Ionen**

Von Gregor Czekay, Karsten Eller, Detlef Schröder und Helmut Schwarz*

Dr. Günther Ohloff zum 65. Geburtstag gewidmet

Die selektive Aktivierung inerter C-H- und C-C-Bindungen gilt in der Organischen Chemie als Herausforderung. Während solche Prozesse für Enzym-vermittelte Reaktionen typisch sind, wobei die funktionelle Gruppe des Substrates am Enzym verankert ist und anschließend durch *geometrische* Selektion bestimmte Segmente (z. B. einer Alkylkette) herausgegriffen werden, wurden hier selbst unter optimalen Bedingungen (nämlich bei starren Molekülen) nur wenige

[*] Prof. Dr. H. Schwarz, Dipl.-Chem. G. Czekay, Dipl.-Chem. K. Eller, Dipl.-Chem. D. Schröder
Institut für Organische Chemie der Technischen Universität
Straße des 17. Juni 135, D-1000 Berlin 12

[**] Diese Arbeit wurde von der Volkswagen-Stiftung, dem Fonds der Chemischen Industrie und der Gesellschaft von Freunden der Technischen Universität Berlin gefördert.