

Autoren, die eine „Zuschrift“ veröffentlichen wollen, sollten vor der Abfassung ihres Manuskripts unbedingt die „Hinweise für Autoren“ lesen, die jeweils im Januarheft eines Jahrgangs nach dem Inhaltsverzeichnis gedruckt sind; auf Anforderung können sie auch von der Redaktion erhalten werden.

Regioselektivitätskontrolle bei der Palladium-katalysierten Copolymerisation von Propen mit Kohlenmonoxid**

Von Antonio Batistini, Giambattista Consiglio* und Ulrich W. Suter

Die Kontrolle der Regioselektivität ist außerordentlich wichtig für die Carbonylierung von Olefinen^[1, 2]. Der Urtyp dieser Reaktion ist die Hydroformylierung von Propen. Noch 50 Jahre nach deren Entdeckung ist die Beeinflussung der Regioselektivität ein Problem^[3]. Gute Resultate werden erhalten, wenn aromatische oder funktionalisierte olefinische Substrate carbonyliert werden^[4–8]. Zum Beispiel erreicht man bei der mit $[L_2PdCl_2]$ ^[9] katalysierten Hydroalkoxycarbonylierung von Styrol mit Monophosphan- oder chelatisierenden Diphosphanliganden eine gute Kontrolle der Regioselektivität zum verzweigten oder linearen Ester^[4–7]. Für aliphatische Olefine, z.B. Propen, konnte nie eine solche regiochemische Kontrolle erreicht werden.

Noch bedeutender ist die Kontrolle der Regioselektivität bei der Copolymerisation von Olefinen mit Kohlenmonoxid. Eine hochregioselektive Verknüpfung des olefinischen Monomers ist im allgemeinen eine notwendige Voraussetzung für die Erzeugung eines stereoregulären Polymers^[10]. Bei der von $[Pd(p-CH_3C_6H_4SO_3)_2(phen)]$ ($phen = 1,10$ -Phenanthrolin) katalysierten Copolymerisation von Styrol mit Kohlenmonoxid wird Poly(1-oxo-2-phenyltrimethylen) regioselektiv gebildet^[11–13], wobei eine erhebliche stereochemische Kontrolle festzustellen ist. Der Anteil an racemischen Diaden liegt bei über 90 %, und die Stereochemie wird vermutlich vom wachsenden Kettenende her bestimmt.

Die verwandte Katalysatorvorstufe $[Pd(CF_3COO)_2(dppp)]$ ($dppp = 1,3$ -Propandiylbis(diphenylphosphan)) vermag nicht nur die streng alternierende Copolymerisation von Ethylen, sondern auch die von aliphatischen α -Olefinen, z.B. Propen, zu fördern^[14–16]. Eine Probe des Propen-Kohlenmonoxid-Copolymers, hergestellt unter den im Patent^[14, 15] beschriebenen Bedingungen und mit Methanol ausgefällt, weist jedoch eine geringe Regularität hinsichtlich Konstitution auf. In der Tat zeigt das ^{13}C -NMR-Spektrum

dieses Polymers in der Region der Carbonyl-C-Atome ($\delta = 217–207$) drei breite Gruppen von Signalen, deren Schwerpunkte ungefähr bei $\delta = 215.5$, 212.0 und 207.8 liegen und deren relative Intensität ungefähr 1:2.4:1 beträgt (Abb. 1, Spektrum b). Aufgrund der chemischen Verschie-

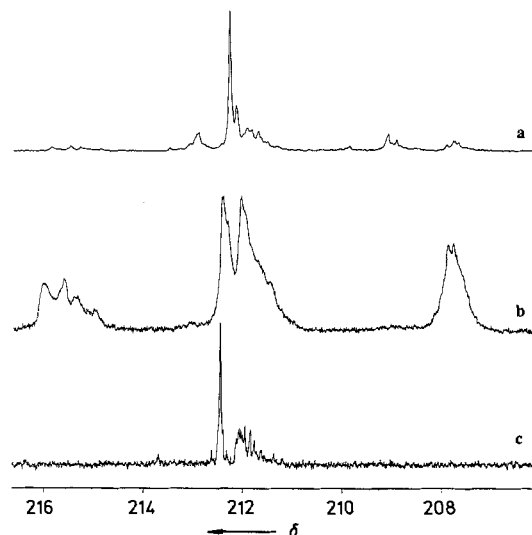
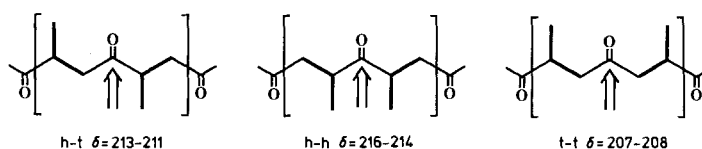


Abb. 1. ^{13}C -NMR-Spektren (125.8 MHz, $CDCl_3$) des Carbonylbereichs der mit Palladium-Katalysatoren mit verschiedenen Liganden (bdpp (a), dppp (b) und dipp (c)) erhaltenen Propen-Kohlenmonoxid-Copolymere.

bungen^[17] und anhand von Vergleichen mit Modellverbindungen können die Signale den Carbonylgruppen mit den unterschiedlich verknüpften Nachbareinheiten zugeordnet werden (Schema 1). Aus den relativen Intensitäten der Signale kann man ableiten, daß das Verhältnis der beiden Insertionsarten ungefähr 77:23 beträgt. Das Spektrum läßt also keine Kontrolle der Stereoselektivität erkennen. Die Abwesenheit eines Schmelzpunktes ist in Einklang mit der unregelmäßigen Struktur dieses Materials ($T_g = 22^\circ C$).



Schema 1. Mögliche Anordnung der C_3 -Einheiten (Regiosequenzen) in einem Propen-Kohlenmonoxid-Copolymer und die ^{13}C -NMR-chemischen Verschiebungen für die dazwischenliegenden Carbonylgruppen. h = head (Kopf), t = tail (Schwanz).

Prinzipiell gibt es zwei Möglichkeiten, die Regularität des Polymers zu verbessern: 1. Einsatz von chiralen Liganden, z.B. [2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4,5-diyl]bis(methylen)]-bis(diphenylphosphan)^[18], um eine Enantioselektionsdiskriminierung zu erzielen^[19], wodurch die Stereochemie des Copolymers beeinflusst wird. 2. Einsatz von Liganden mit anderen sterischen und elektronischen Eigenschaften, z.B. 1,3-Propandiylbis(di-n-butylphosphan)^[20, 21], welche einen Anstieg der regulären Kopf-Schwanz-Verknüpfungen bewirken können. Regioselektivitäten über 90 %^[20] werden für ein Copolymer erhalten (Schmelzpunkt $165^\circ C$), welches als regio- und stereoregulär bezeichnet wird^[18].

Der gleichen Richtung folgend, aber mehr Gewicht auf die sterischen Faktoren für eine mögliche Kontrolle der Regio-

[*] Prof. Dr. G. Consiglio
Eidgenössische Technische Hochschule
Laboratorium für Technische Chemie, ETH-Zentrum
Universitätsstrasse 6, CH-8092 Zürich (Schweiz)

Dr. A. Batistini, Prof. Dr. U. W. Suter
Eidgenössische Technische Hochschule, Institut für Polymere,
ETH Zürich (Schweiz)

[**] Wir danken Prof. Dr. D. Milstein (The Weizman Institute of Science, Rehovot, Israel) für den Liganden 1,3-Propandiylbis(diisopropylphosphan) und für Vorschläge zu dessen Synthese.

selektivität legend, gelang uns eine erhebliche Verbesserung der Stereoregularität dieses Copolymers und vor allem die erste Synthese eines regioregulären Poly(1-oxo-2-methyltrimethylens). Abbildung 1 zeigt die Carbonylbereiche der ^{13}C -NMR-Spektren der bisher „regulärsten“ Copolymere, welche nach den beiden oben erwähnten Möglichkeiten erhalten wurden. Das erste Copolymer (Abb. 1, Spektrum a) wurde durch Modifizierung des katalytischen Systems mit (*R,R*)-2,4-Pentandiylbis(diphenylphosphan) (bdpp)^[22] bei sonst gleichen Bedingungen wie bei Verwendung des achiralen dppp-Liganden erhalten. Das ^{13}C -NMR-Spektrum zeigt einen bemerkenswerten Anstieg sowohl der Regio- als auch der Stereoselektivität. Das Intensitätsverhältnis der Signale mit den Schwerpunkten bei $\delta = 215.5$, 212.0 und 207.8 beträgt in diesem Fall ungefähr 1:9.9:1. Die Ursache der neuen Signale bei $\delta \approx 209$ und 213 ist ungeklärt. Die höhere Regularität dieses Materials spiegelt sich auch in der Anwesenheit von (mindestens) zwei thermischen Übergängen wider, von denen der höhere vermutlich der Schmelzpunkt ist. Die Modifikation des katalytischen Systems mit 1,2-Propandiylbis(diisopropylphosphan) (dipp)^[23] ergibt ein Polymer, dessen ^{13}C -NMR-Spektrum (Abb. 1, Spektrum c) die perfekte Regioselektivität und die gute Stereoselektivität der Polymerisation zeigt. Dieselben regioregulären Eigenschaften wurden auch bei der Fraktion beobachtet, die nach Zugabe von Methanol in Lösung bleiben. Das weniger lösliche Produkt zeigt thermische Übergänge bei 95 und 260 °C. Die verbesserte stereochemische Kontrolle kann auch aus der geringen Linienbreite der Signale im Methylbereich ersehen werden (Abb. 2). Leider war der Anstieg der Regularität

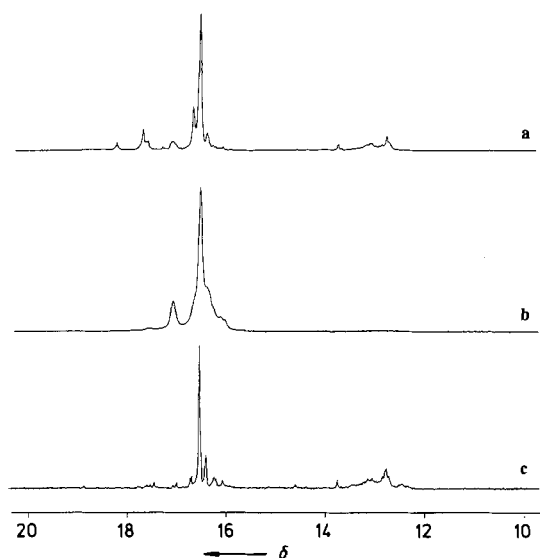


Abb. 2. ^{13}C -NMR-Spektren (125.8 MHz, CDCl_3) des Methylbereichs der mit Palladium-Katalysatoren mit verschiedenen Liganden (bdpp (a), dppp (b) und dipp (c)) erhaltenen Propen-Kohlenmonoxid-Copolymere.

hinsichtlich Konstitution und Konfiguration mit einer Abnahme des Molekulargewichtes verbunden: $M_n = 25100$ (dppp), 4420 (bdpp), 2100 (dipp); die höhere Konzentration an endständigen Methylgruppen ist vermutlich für das Signal bei $\delta \approx 13$ verantwortlich.

Die Resultate zeigen deutlich den Zusammenhang zwischen Enantioseitendiskriminierung und Regioselektivität; dieser wurde für andere Additionsreaktionen an Olefine schon früher diskutiert^[24]. In der Tat kann die Regioselektivität in enantioseitendiskriminierenden Reaktionen verschieden auf den entgegengesetzten Seiten des Substrates sein. Weiter kann eine hohe regioselektive Ordnung die Kon-

trolle des Kettenendes auf das zu inserierende Olefin stark vergrößern. Diese Resultate zeigen außerdem mögliche Wege zur Verbesserung der Mikrostruktur dieses und anderer Copolymere mit anderen α -Olefinen.

Eingegangen am 1. Oktober 1991 [Z 4947]

CAS-Registry-Nummern:

[(dppp)Pd(CF₃COO)₂], 138488-62-7; bdpp, 96183-46-9; dipp, 138459-85-5; Propen-Kohlenmonoxid-Copolymer, 29612-55-3.

- [1] P. Pino, F. Piacenti, M. Bianchi in *Organic Synthesis via Metal Carbonyls Vol. II* (Hrsg.: I. Wender, P. Pino), Wiley, New York, 1977, S. 43–296.
- [2] B. Cornils in *New Syntheses with Carbon Monoxide* (Hrsg.: J. Falbe), Springer, New York, 1980, S. 1–225.
- [3] L. Markó, *J. Organomet. Chem.* **1991**, 404, 325; zit. Lit.
- [4] G. Consiglio, M. Marchetti, *Chimia* **1976**, 30, 26.
- [5] G. Consiglio, *J. Organomet. Chem.* **1977**, 132, C26.
- [6] Y. Sugí, K. Bando, S. Shin, *Chem. Ind. (London)* **1975**, 397.
- [7] K. Bando, Y. Sugí, *Chem. Lett.* **1976**, 727.
- [8] G. Consiglio, S. C. A. Neffens, C. Pisano, F. Wenzinger, *Helv. Chim. Acta* **1991**, 74, 323.
- [9] K. Bittler, N. von Kutevov, D. Neubauer, H. Reis, *Angew. Chem.* **1968**, 80, 352; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1968**, 7, 329.
- [10] Für analoge Betrachtungen auf einem anderen Gebiet der Polyinsertion, d.h. bei der Ziegler-Natta-Katalyse siehe: P. Pino, R. Mühlhaupt, *Angew. Chem.* **1980**, 92, 869; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1980**, 19, 857.
- [11] E. Drent, *Eur. Pat. Appl.* **1986**, 229408 [*Chem. Abstr.* **1988**, 108, 6617].
- [12] P. Corradini, C. De Rosa, A. Panunzi, G. Petrucci, P. Pino, *Chimia* **1990**, 44, 52.
- [13] M. Barsacchi, G. Consiglio, L. Medici, G. Petrucci, U. W. Suter, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 992; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 989.
- [14] E. Drent, R. L. Wife, *Eur. Pat. Appl.* **1985**, 181 014; siehe auch *Neth. Appl. NL 8403035* [*Chem. Abstr.* **1985**, 105, 98172].
- [15] E. Drent, *Eur. Pat. Appl.* **1988**, 322018 [*Chem. Abstr.* **1988**, 111, 221150].
- [16] E. Drent, J. A. M. van Broekhoven, M. J. Doyle, *J. Organomet. Chem.* **1991**, 417, 235.
- [17] E. Pretsch, T. Clerc, J. Seibl, W. Simon, *Strukturaufklärung organischer Verbindungen*, 3. Aufl., Springer, Berlin, 1986.
- [18] P. K. Wong, *Eur. Pat. Appl.* **1989**, 384 517 [*Chem. Abstr.* **1991**, 114, 103079].
- [19] Zur Enantioseitendiskriminierung bei Carbonylierungen von Olefinen siehe: G. Consiglio, P. Pino, *Top. Curr. Chem.* **1982**, 105, 77; G. Consiglio, P. Pino, *Adv. Chem. Ser.* **1982**, 77, 371.
- [20] J. A. Van Doorn, P. K. Wong, O. Sudmeier, *Eur. Pat. Appl.* **1989**, 376364 [*Chem. Abstr.* **1991**, 114, 24797].
- [21] P. W. N. M. van Leeuwen, C. F. Roobeek, P. K. Wong, *Eur. Pat. Appl.* **1989**, 393790 [*Chem. Abstr.* **1991**, 114, 103034].
- [22] P. A. MacNeil, N. K. Roberts, B. Bosnich, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 103, 2273.
- [23] K. Tani, E. Tanigawa, Y. Tatsuno, S. Otsuka, *J. Organomet. Chem.* **1985**, 279, 87.
- [24] P. Pino, A. Stefani, G. Consiglio in *Catalysis in Chemistry and Biochemistry, Theory and Experiments* (Hrsg.: B. Pullman), Reidel, Dordrecht, 1979, S. 347.

Zwei stereoisomere [4.5.5]Fenestrane durch intramolekulare [2 + 2]-Cycloaddition**

Von Reinhart Keese*

In Fenestrane vom Typ 1 werden durch Strukturveränderungen in der Peripherie am quartären C-Atom zwei gegenüberstehende Bindungswinkel aufgeweitet^[1]. Während in all-*cis*-[5.5.5]Fenestran 2a die Bindungswinkel ρ und σ 115°^[2] betragen, weist ein Derivat des [4.4.4.5]Fenestrans 3

[*] Prof. Dr. R. Keese
Institut für organische Chemie der Universität
Freiestrasse 3, CH-3012 Bern (Schweiz)

[**] Diese Arbeit wurde vom Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der Wissenschaften unterstützt. B. Herzog danke ich für geschickte experimentelle Mitarbeit, Priv.-Doz. Dr. P. Bigler und Dr. C. Müller für NMR-Untersuchungen. – Ein Teil der hier beschriebenen Resultate wurde auf dem Int. Chem. Congr. of Pacific Basin Chemical Societies, Honolulu, Dezember 1989, vorgetragen; siehe *Nachr. Chem. Techn. Lab.* **1990**, 38, 322.