

sucht. Es ist bekannt, daß solche Verbindungen leicht mit Phosphanliganden in Lösung reagieren und dabei Komplexe des Typs  $[\text{W}(\text{CO})_5(\text{PR}_3)]$  ergeben<sup>[17]</sup>, die ein charakteristisches Infrarotspektrum aufweisen, das gut zur Analyse genutzt werden kann. Die Reaktion (THF/Methanol, 60 °C, 48 Stunden) von **2** mit  $[\text{W}(\text{CO})_5(\text{thf})]$  führte zur Aufnahme des Metallcarbonylfragments durch den eingelagerten Phosphanliganden, wie durch das charakteristische Infrarotspektrum<sup>[12]</sup> des Feststoffs ( $\tilde{\nu}_{\text{CO}}[\text{cm}^{-1}]$ : 2072 m, 1981 sh, 1936 vs) und die weitere Zunahme des Schichtabstands auf 22.6 Å belegt wird. Ein ähnliches Material wurde durch Reaktion (THF/Methanol, 60 °C, 108 Stunden) von **1** mit einer Lösung des Komplexes<sup>[14]</sup>  $[(\text{OC})_5\text{W}(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2)]$  hergestellt (Schema 1). Die erhaltenen Produkte waren aber mit schwach kristallinem **1** verunreinigt, und eine einzige Phase konnte nicht erhalten werden. Die folgende alternative Synthesestrategie lieferte jedoch tatsächlich einphasiges Material.

Es ist bekannt<sup>[18]</sup>, daß die Reaktion von **1** mit Butylamindampf  $[\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2(\text{nBuNH}_2)_2 \cdot 0.7 \text{ H}_2\text{O}]$  **4** ergibt, das einen stark vergrößerten Schichtabstand aufweist (Tabelle 1). Die Butylammonium-Ionen in der Zwischenschicht können leicht durch andere Kationen ersetzt werden<sup>[8, 9]</sup>. Die Reaktion von  $[(\text{OC})_5\text{W}(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2)]$  mit  $\text{HBF}_4 \cdot \text{Et}_2\text{O}$  ergab das isolierbare Salz  $[(\text{OC})_5\text{W}(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{NHMe}_2)][\text{BF}_4]$  und dieses reagierte mit **4** zu der Verbindung **5** mit der Formel  $[\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2\{[(\text{OC})_5\text{W}(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2)]_{0.51} \cdot 1.5 \text{ H}_2\text{O}\}]$  (Schema 1, Tabelle 1). Das Röntgenpulverdiagramm enthielt 002- und Reflexe höherer Ordnung, die auf einen Schichtabstand von 22.4 Å hinwiesen.

Das <sup>31</sup>P-MAS-NMR-Spektrum von **5** (Tabelle 1) wies einen komplexen Satz von Resonanzen auf, die auf die Anwesenheit von Hydrogenphosphat- und Phosphatgruppen hindeuten. Zusätzlich traten zwei sehr breite Resonanzen bei einer chemischen Verschiebung auf, die der des freien Wolframphosphankomplexes in Lösung sehr ähnlich ist und darauf hinweist, daß **5** korrekt durch die Formel  $[\text{Zr}(\text{HPO}_4)_{1.49}(\text{PO}_4)_{0.51}\{[(\text{OC})_5\text{W}(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{NHMe}_2)]_{0.51} \cdot 1.5 \text{ H}_2\text{O}\}]$  beschrieben wird. Das Vorliegen von zwei Resonanzen könnte nahelegen, daß das eingelagerte Phosphan mindestens zwei verschiedene Stellen in einem fehlgeordneten Bereich der Zwischenschicht einnimmt.

Es ist bemerkenswert, daß in der obigen Reaktion zwei Mol Butylamin durch 0.51 Mol des Aminophosphankomplexes ersetzt werden. Im Ausgangsmaterial,  $[\text{Zr}(\text{PO}_4)_2(\text{nBuNH}_2)_2 \cdot 0.7 \text{ H}_2\text{O}]$ , bilden die protonierten Aminliganden eine Doppelschicht<sup>[16, 18]</sup>, wobei ihre Alkylketten einen Winkel von 55° zu den Phosphatschichten einnehmen. Obwohl zu erwarten ist, daß es starke Kräfte zwischen den anionischen Schichten und der kationischen Gastspezies geben wird, hat eine kürzliche Studie<sup>[19]</sup> von Intercalationsverbindungen eines quarternären Ammonium-Ions, die sich vom nahe verwandten Wirtsgitter  $[\gamma\text{-Ti}(\text{HPO}_4)_2 \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}]$  ableiten, darauf hingewiesen, daß die van-der-Waals-Kräfte zwischen den Alkylketten der Gastspezies einen wesentlichen Beitrag zu der Gesamtstabilität des Materials liefern. Der Ersatz einer kleinen Menge Butylammonium-Ionen durch den sich einlagernden protonierten Komplex wird wahrscheinlich die Doppelschicht zerstören und dadurch die Austreibung von weiterem Butylamin mit begleitender Reprotonierung der  $\text{O}_3\text{PO}^-$ -Gruppen des Wirtsgitters erleichtern. Eine ähnlich hohe Selektivität von kationischen Übergangsmetallkomplexen gegenüber Butylamin wurde kürzlich berichtet<sup>[9]</sup>. So wurde gezeigt, daß zwei Mol Butylamin quantitativ durch 0.28 mol  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ - und 0.24 mol  $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ -Ionen ersetzt werden. Ein geeignet funktionalisierter Phosphanligand und sein Wolframpentacarbonylkomplex können nach den vorliegenden Ergebnissen in die Struktur von **1** eingebaut

werden. Untersuchungen zur Einlagerung anderer Komplexe mit  $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2$  und ähnlichen Liganden sind in Arbeit.

### Experimentelles

**2:** Eine Lösung von (*N,N*-Dimethylaminoethyl)diphenylphosphan (1.00 g, 3.88 mmol) in 30 mL trockenem, entgastem Methanol wurde zu einer Aufschlämmung von **1** (0.50 g, 1.66 mmol) in 20 mL trockenem, entgastem Methanol gegeben und die Reaktionsmischung 48 Stunden bei 65 °C gerührt. Die Aufschlämmung wurde abgekühlt und der Feststoff durch Zentrifugation isoliert, mit getrocknetem Methanol gewaschen und im Vakuum getrocknet. **3** wurde ausgehend von (*N,N*-Dimethylaminoethyl)diphenylphosphanoxid nach dem sonst gleichen Verfahren hergestellt.

**5:** Eine Lösung von  $[(\text{OC})_5\text{W}(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{NHMe}_2)][\text{BF}_4]$  (0.75 g, 1.07 mmol) [hergestellt durch Reaktion von  $[(\text{OC})_5\text{W}(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2)]$  (0.80 g, 1.38 mmol) in trockenem, entgastem Diethylether (50 ml) mit einer 85%igen Lösung von  $\text{HBF}_4 \cdot \text{Et}_2\text{O}$  in Diethylether (0.36 g, 1.89 mmol)] in 20 mL trockenem, entgastem Methanol wurde zu einer Aufschlämmung von **4**, (0.10 g, 0.22 mmol) in 20 mL trockenem, entgastem Methanol gegeben und die Reaktionsmischung 48 Stunden bei 60 °C gerührt. Nach dem Abkühlen wurde der Feststoff durch Zentrifugieren isoliert, mit getrocknetem Methanol gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Eingegangen am 19. Januar 1996 [Z 8737]

**Stichworte:** Intercalationsverbindungen • Komplexe mit Phosphorliganden • Wolframverbindungen • Zirkoniumverbindungen

- [1] B. Heinrich, Yu. Chen, J. Hjortkjær, *J. Mol. Catal.* **1993**, *80*, 365.
- [2] M. Lenarda, R. Ganzerla, L. Storaro, R. Zanon, *J. Mol. Catal.* **1993**, *78*, 339.
- [3] T. J. Pinnavaia, R. Raythatha, J. G.-S. Lee, L. J. Halloran, J. F. Hoffman, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 6891.
- [4] F. Farzaneh, T. J. Pinnavaia, *Inorg. Chem.* **1983**, *22*, 2216.
- [5] V. L. K. Valli, H. Alper, *Chem. Mater.* **1995**, *7*, 359.
- [6] Y. Ding, D. J. Jones, P. Maireles-Torres, J. Rozière, *Chem. Mater.* **1995**, *7*, 562.
- [7] J. M. Troup, A. Clearfield, *Inorg. Chem.* **1977**, *16*, 3311.
- [8] G. L. Rosenthal, J. Caruso, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 144.
- [9] G. L. Rosenthal, J. Caruso, *J. Solid State. Chem.* **1991**, *93*, 128.
- [10] C. Ferragina, A. La Ginestra, M. A. Massucci, G. Mattogno, P. Patrono, P. Giannoccaro, P. Cafarelli, M. Artelli, *J. Mater. Chem.* **1995**, *5*, 461, zit. Lit.
- [11] S. J. Mason, L. M. Bull, C. P. Grey, S. J. Heyes, D. O'Hare, *J. Mater. Chem.* **1992**, *2*, 1189.
- [12] C. F. Lee, M. E. Thompson, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 4.
- [13] H. Benhamza, P. Barboux, A. Bouhaouss, F. Josien, J. Livage, *J. Mater. Chem.* **1991**, *1*, 681.
- [14] R. T. Smith, M. C. Baird, *Inorg. Chim. Acta* **1982**, *62*, 135.
- [15] D. J. MacLachlan, K. R. Morgan, *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 7656.
- [16] D. J. MacLachlan, K. R. Morgan, *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 3458.
- [17] D. J. Darensbourg, C. J. Bischoff, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 47.
- [18] A. Clearfield, R. M. Tindwa, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1979**, *41*, 871.
- [19] M. Danjo, Y. Baba, M. Tshako, S. Yamaguchi, M. Hayama, H. Nariai, I. Motooka, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1995**, *68*, 1607.

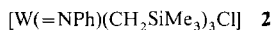
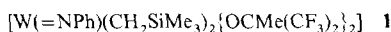
### Photoinduzierte Ringöffnungs-Metathese-Polymerisation (PROMP) mit photochemisch gebildeten Katalysatoren vom Schrock-Typ

Paul A. van der Schaaf\*, Andreas Hafner und Andreas Mühlebach

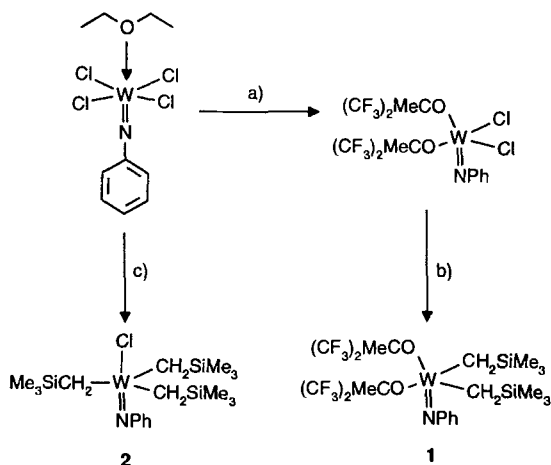
Die Ringöffnungs-Metathese-Polymerisation (ROMP) ist eine gute Methode zur Herstellung verschiedenster Polymere<sup>[1]</sup>. Nachdem 1970 von Herisson und Chauvin<sup>[2]</sup> postuliert wurde, daß Alkylden(metall)-Einheiten<sup>[3]</sup> die aktiven Zentren bei dieser Umsetzung sind, und nachdem Schrock et al. 1974 entdeckt

[\*] Dr. P. A. van der Schaaf, Dr. A. Hafner, Dr. A. Mühlebach  
Ciba-Geigy Ltd.  
Corporate Research Units, Materials Research  
CH-1723 Marly (Schweiz)  
Telefax: Int. + 37/215209

hatten, daß Alkyliden(metall)-Komplexe durch  $\alpha$ -H-Abstraktion zweier Alkylsubstituenten aus entsprechenden Vorstufen hergestellt werden können<sup>[4]</sup>, wurden definierte Einkomponenten-ROMP-Initiatoren entwickelt. Heute steht eine breite Palette von Initiatoren für eine ganze Reihe von Anwendungen zur Verfügung. Die am besten untersuchten Initiatoren, von Schrock et al.<sup>[5]</sup> hergestellt, basieren auf frühen Übergangsmetallen, speziell Molybdän und Wolfram. Diese Verbindungen sind ausgezeichnete Initiatoren für eine Vielzahl von Monomeren, haben jedoch den Nachteil, daß sie in reinen Monomeren nicht latent sind, d. h. nicht thermisch stabil in Gegenwart von Monomeren. Obwohl es Hinweise gibt, daß Alkylkomplexe der frühen Übergangsmetalle lichtempfindlich sein können und daß Bestrahlung die  $\alpha$ -H-Abstraktion beschleunigen kann<sup>[6]</sup>, sind keine Beispiele, außerhalb unserer Arbeiten über Ru<sup>II</sup>-Komplexe, zur photoinduzierten Ringöffnungs-Metathese-Polymerisation (PROMP) mit wohldefinierten Einkomponenten-Metallkomplexen bekannt<sup>[7,8]</sup>. Dies ist erstaunlich, wenn man bedenkt, daß Photoprozesse für fast alle anderen Polymerisationsreaktionen bekannt sind und in vielen technischen Anwendungen benützt werden<sup>[9]</sup>. Wir berichten hier über unsere ersten Resultate auf dem Gebiet der photoinduzierten ROMP-(PROMP)-Reaktionen mit einfachen Alkyl(wolfram)-Komplexen und Licht, bei denen die aktiven ROMP-Initiatoren in situ gebildet werden<sup>[10]</sup>.



Die Komplexe **1** und **2** wurden mit Standard-Transmetallierungsreaktionen hergestellt (Schema 1).



Schema 1. Synthese der Komplexe **1** und **2**: a) 2 Äquiv.  $\text{LiOCMe}(\text{CF}_3)_2$  in  $\text{Et}_2\text{O}$  bei  $0^\circ\text{C}$ , b)  $\text{NEt}_4\text{Cl}$  und  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{SiMe}_3)_2$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  bei  $0^\circ\text{C}$ , c)  $\text{NEt}_4\text{Cl}$  und 1.5 Äquiv.  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{SiMe}_3)_2$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  bei  $0^\circ\text{C}$ .

**1** und **2** sind feuchtigkeitsempfindlich; **1**, ein kristallines Material, kann für kurze Zeit an Luft gehandhabt werden. Beide Komplexe sind thermisch sehr stabil. Gelöst in [D<sub>8</sub>]Toluol können sie beispielsweise über einen Tag auf 80 °C erwärmt werden, ohne daß im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum Zersetzungsprodukte nachgewiesen werden können. Die <sup>1</sup>H-NMR-Daten zeigen, daß die Alkylgruppen in beiden Komplexen *cis*-ständig sind (siehe Experimentelles). Zum direkten Beweis der stereochemischen Verhältnisse wurde die Struktur von **1** röntgenographisch bestimmt (Abb. 1)<sup>[11]</sup>.

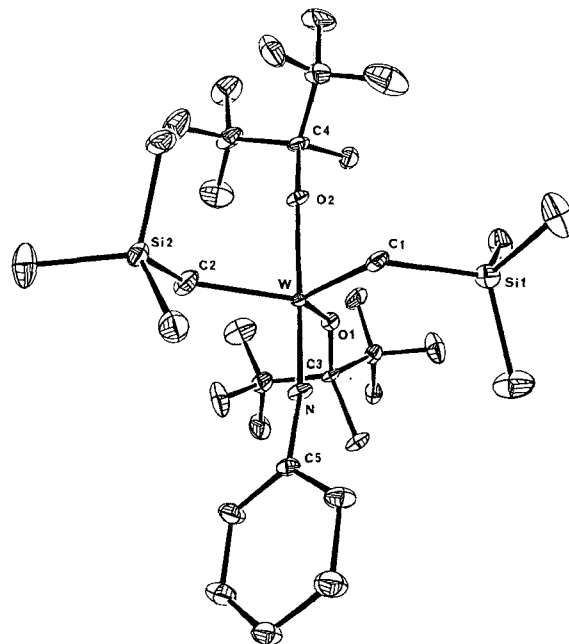
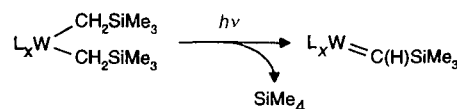


Abb. 1. Struktur von **1** im Kristall (Wasserstoffatome weggelassen). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°]: W-C1 2.11(1), W-C2 2.09(1), W-O1 1.919(7), W-O2 1.982(6), W-N 1.753(7); W-C1-Si1 121.7(7), W-C2-Si2 117.2(5), W-O1-C3 137.3(6), W-O2-C4 161.5(7), W-N-C5 171.2(7).

Die Struktur von **1** im Kristall zeigt, daß beide Trimethylsilylmethyl-Gruppen *cis*-ständig sind, wie für eine  $\alpha$ -H-Abstraktion gewünscht. Um zu beweisen, daß während der Bestrahlung Initiatoren vom Schrock-Typ gebildet werden, wurden Lösungen von **1** und **2** in  $C_6D_6$  mit UV-Licht bestrahlt und die  $^1H$ -NMR-Spektren aufgenommen (Schema 2). Dabei wurden jedoch nur Zersetzungsprodukte beobachtet. Die Bildung von Alkylden(metall)-Komplexen *in situ* konnte jedoch durch Abfangreaktion mit einem Aldehyd indirekt bewiesen werden<sup>[12]</sup>.



Schema 2. Schematische Darstellung einer photoinduzierten  $\alpha$ -H-Abstraktion.

Technisch nützliche Photoinitiatoren sollten so photoaktiv wie möglich und zusätzlich latent sein. Die Polymerisation sollte nur nach Aktivierung mit Licht initiiert werden.

UV-Belichtung von **1** und **2** in Gegenwart von 2-Norbornen oder Dicyclopentadien (DCPD) ergab die entsprechenden Ringöffnungs-Metathese-Polymere in quantitativen Ausbeuten<sup>[13]</sup>. Die Photoreaktivität wurde sowohl durch Photo-DSC-Messungen (DSC = Differential Scanning Calorimetry) als auch durch Verfolgung der Viskosität während der UV-Belichtung von Lösungen von **1** oder **2** in DCPD gezeigt. Die Resultate der Photo-DSC-Experimente von 1proz. Lösungen von **1** und **2** in DCPD sind in Abbildung 2 gezeigt.

Sobald die Lichtquelle eingeschaltet wird, wird die Polymerisation initiiert. Während die Polymerisationsreaktion mit **2** nach 30 s Einstrahlung vollständig ist, geht die Polymerisation von DCPD mit **1** weiter, selbst wenn nach 3 min Einstrahlungszeit die Lichtquelle abgeschaltet wird.

Die Latenz der Komplexe 1 und 2 in DCPD wurde mit einem Viskosimeter getestet. Dabei wurden die Proben entweder er-

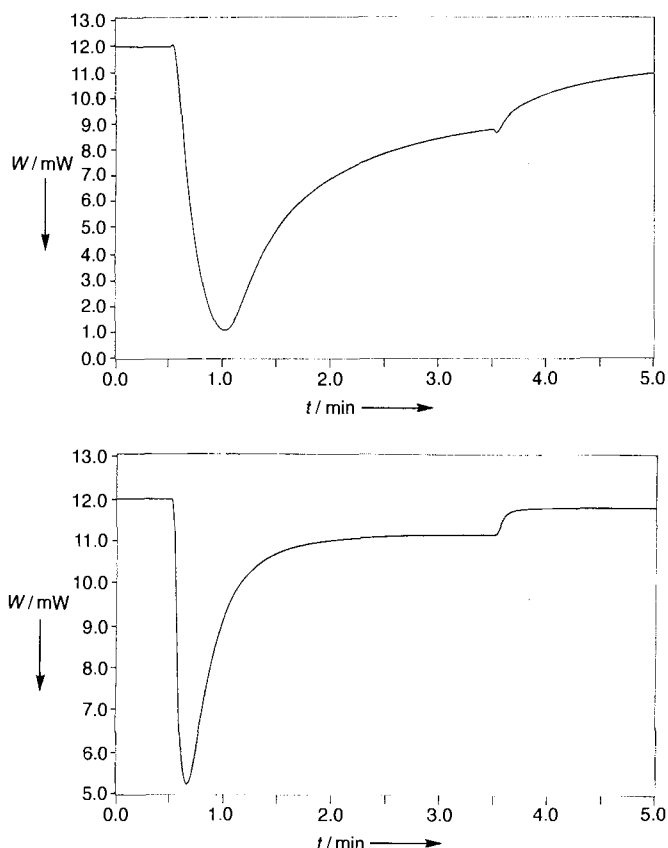


Abb. 2. Photo-DSC-Experimente mit **1** (oben) und **2** (unten) in DCPD.  $W$  = Wärmeabfluß.

wärmt oder mit einer UV-Lampe belichtet. Die relative Viskosität der Proben (1 % Initiator in DCPD, das 5 % *n*-Octan enthält) wurde in Minutenabständen bestimmt. Die Resultate der Experimente für die Katalysatoren **1** und **2** sind in Abbildung 3 dargestellt.

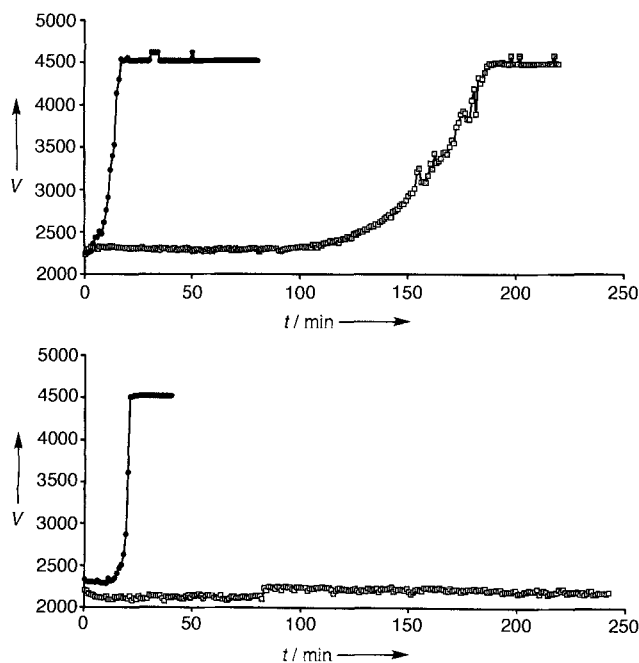


Abb. 3. Echtzeit-Viskositätsmessungen von **1** (oben) und **2** (unten) in DCPD, die die Latenz der beiden Initiatoren bei Lichtausschluß zeigen.  $V$  = Viskosität (willkürliche Einheiten). Oben: □: 60 °C, Lichtausschluß; ●: 30 °C, UV-Belichtung. Unten: □: 80 °C, Lichtausschluß; ●: 30 °C, UV-Belichtung.

Abbildung 3 oben zeigt, daß **1** DCPD bei 60 °C unter Lichtausschluß langsam polymerisiert. Nach 2 h wird der Gelpunkt erreicht, und nach 3 h ist DCPD vollständig polymerisiert. Wird die gleiche Lösung bei Raumtemperatur mit einer UV-Lampe belichtet, setzt die Polymerisation sofort ein und ist innerhalb von 15 min abgeschlossen. Erstaunlicherweise ist Komplex **2** in DCPD noch latenter. Wiederum führt eine Bestrahlung zu einer schnellen Polymerisation von DCPD. Wird die Lösung jedoch unter Lichtausschluß auf 80 °C erhitzt, tritt innerhalb der Meßzeit keine Polymerisation auf. Diese Lösung kann tagelang bei Raumtemperatur aufbewahrt werden, ohne daß die Viskosität steigt und ohne daß die Photoaktivität abnimmt.

Dies sind – soweit uns bekannt – die ersten Beispiele einer photoinduzierten ROMP-Reaktion mit wohldefinierten Komplexen früher Übergangsmetalle. Wir konnten zeigen, daß einfache Alkyl(wolfram)-Komplexe als Einkomponenten-PhotoROMP-Initiatoren wirken und daß die Photoaktivität und die Latenz sehr hoch ist. Gegenwärtig werden weitere Untersuchungen an diesen und an ähnlichen Verbindungen bezüglich ihrer Reaktivität gegenüber weiteren Cycloolefinen sowie kinetische und photochemische Untersuchungen (Quantenausbeuten, etc.) durchgeführt. Ebenso werden Anwendungen dieses neuen Photopolymerisationsprinzips studiert.

#### Experimentelles

**1:** Eine grüne Lösung von  $[W(=NPh)Cl_4 \cdot OEt_2]$  (11.58 g, 23.59 mmol) in  $Et_2O$  (50 mL) wurde bei –78 °C mit einer Lösung von  $[LiOCMe(CF_3)_2]$  (8.87 g, 47.18 mmol) in  $Et_2O$  (50 mL) versetzt. Die bräunliche Reaktionsmischung wurde auf Raumtemperatur erwärmt, 30 min gerührt und zentrifugiert. Die orange Lösung wurde vom weißen Niederschlag ( $LiCl$ ) abdekantiert. Flüchtige Anteile wurden im Vakuum entfernt; es blieb ein roter Festkörper zurück. Das Rohprodukt  $[W(=NPh)\{OCMe(CF_3)_2\}_2Cl_2]$  wurde mit *n*-Hexan (2 × 80 mL) extrahiert, die Hexanfraktionen vereint und im Vakuum getrocknet, wobei  $[W(=NPh)\{OCMe(CF_3)_2\}_2Cl_2]$  als rotes Pulver erhalten wurde. Ausbeute: 16.54 g (90%). Zu einer Lösung von  $[W(=NPh)\{OCMe(CF_3)_2\}_2Cl_2]$  (16.54 g, 21.15 mmol) in  $CH_2Cl_2$  (50 mL) wurde  $NEt_4Cl$  (4.00 g, 24.14 mmol) als Feststoff zugegeben. Nach 10 min wurde die gebildete dunkelrote Suspension auf 0 °C gekühlt und eine Lösung von  $Zn(CH_2SiMe_3)_2$  (5.08 g, 21.24 mmol) in  $CH_2Cl_2$  (20 mL) innerhalb von 5 min zugegeben. Bei der Zugabe änderte sich die Farbe der Lösung nach gelb/orange und ein Festkörper bildete sich. Nach vollständiger Zugabe wurde die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur erwärmt und eine weitere Stunde gerührt. Flüchtige Anteile wurden im Vakuum entfernt; es bildete sich ein leicht gelber Feststoff. Dieser wurde mit *n*-Hexan (80 und 50 mL) extrahiert. Die vereinten Hexanfraktionen wurden auf ca. 70 mL konzentriert und bei –30 °C aufbewahrt. Das Reinprodukt wurde als zwei Kristallite in Form gelber Nadeln erhalten. Ausbeute: 12.57 g (73.2%). Elementaranalyse: gef. C 32.61, H 3.89, N 1.79%; ber. C 32.56, H 4.10, N 1.73%.  $^1H$ -NMR (300 MHz,  $C_6D_6$ ):  $\delta$  = 7.22 (d, 2H, *o*-H, NPh), 7.10 (t, 2H, *m*-H, NPh), 6.76 (t, 1H, *p*-H, NPh), 2.57 (d, 2H,  $^2J(H_A, H_B)$  = 7.5 Hz,  $^2J(W, H)$  = 5.1 Hz,  $CH_2H_3Si$ ), 2.28 (d, 2H,  $^2J(H_A, H_B)$  = 7.5 Hz,  $^2J(W, H)$  = 5.0 Hz,  $CH_2H_3Si$ ), 1.87 und 1.37 (2s, 6H, 2OCMe), 0.09 (s, 18,  $SiMe_3$ ).

**2:** Eine grüne Lösung von  $[W(=NPh)Cl_4 \cdot OEt_2]$  (8.98 g, 18.29 mmol) in  $CH_2Cl_2$  (60 mL) wurde mit pulverisiertem  $NEt_4Cl$  (3.20 g, 19.31 mmol) behandelt und 30 min gerührt, wobei eine grüne Suspension entstand. Diese Suspension wurde auf 0 °C gekühlt und eine Lösung von  $[Zn(CH_2SiMe_3)_2]$  (6.58 g, 27.44 mmol) in  $CH_2Cl_2$  (25 mL) während 15 min tropfenweise zugegeben. Bei der Zugabe änderte sich die Farbe der Reaktionsmischung unmittelbar nach hellbraun. Die Reaktionsmischung wurde nach erfolgter Zugabe noch eine weitere Stunde gerührt und danach die flüchtigen Anteile im Vakuum entfernt; es verblieb ein klebriger, hellbrauner Festkörper. Das Rohprodukt wurde mit Pentan extrahiert (2 × 60 mL) und die vereinten Pentanfraktionen auf ca. 50 mL konzentriert und bei –30 °C aufbewahrt. Das Reinprodukt wurde in Form weißer Kristalle in 85 % Ausbeute erhalten. Elementaranalyse: gef. C 37.91, H 6.80, N 2.40%; ber. C 37.79, H 6.70, N 2.45%.  $^1H$ -NMR (250 MHz,  $C_6D_6$ ):  $\delta$  = 7.43 (d, 2H, *o*-H, NPh), 7.09 (t, 2H, *m*-H, NPh), 6.89 (t, 1H, *p*-H, NPh), 2.17 (s, 6H,  $^2J(W, H)$  = 4.3 Hz,  $CH_2Si$ ), 0.20 (s, 27H,  $SiMe_3$ ).

Photo-DSC-Experimente: Diese wurden bei Raumtemperatur auf einem Perkin-Elmer-DSC-7-Gerät mit einer Perkin-Elmer-DPA-7-Lichteinheit durchgeführt. Als Lichtquelle wurde eine 200 W-Hg/Xe-Lampe mit 2.5 mWcm<sup>-2</sup> Leistung benutzt. Proben von 1 Gew.-% **1** oder **2** in DCPD mit 5 % Octan wurden unter Argon in Saphirzellen transferiert.

Viskositätsmessungen: Diese Experimente wurden in einem selbstgebauten Echtzeit-Viskosimeter durchgeführt. Proben von 1 Gew.-% **1** oder **2** in DCPD mit 5 %

Octan wurden unter Argon in Pyrex- oder Quarz-Teströhrchen erhitzt oder belichtet und gleichzeitig in Minutenabständen die relative Viskosität gemessen. Zur UV-Belichtung diente eine 200-W-Hg-Lampe.

Eingegangen am 19. Februar,  
ergänzte Fassung am 9. Mai 1996 [Z. 8840]

**Stichworte:** Katalyse • Methathesen • Photochemie • Polymerisationen • Wolframverbindungen

- [1] a) R. H. Grubbs in *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Vol. 8 (Hrsg.: G. Wilkinson), Pergamon, New York, 1982; b) K. J. Ivin, *Olefin Metathesis*, Academic Press, London, 1983; c) R. R. Schrock, *Acc. Chem. Res.* **1990**, *23*, 158.
- [2] J. L. Herisson, Y. Chauvin, *Makromol. Chem.* **1970**, *141*, 161.
- [3] Der Ausdruck „Alkylenkomplex“ wird generell für Komplexe mit Metallen in hohen Oxidationsstufen und mit Metall-Kohlenstoff-Doppelbindungen verwendet; eine alternative Bezeichnung wäre „Metallaolefin“.
- [4] R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 6796.
- [5] J. Feldman, R. R. Schrock, *Prog. Inorg. Chem.* **1991**, *39*, 1.
- [6] a) C. D. Wood, S. J. McLain, R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 3210; b) L. R. Chamberlain, A. P. Rothwell, I. P. Rothwell, *ibid.* **1984**, *106*, 1847; c) M. D. Fryzuk, P. A. MacNeil, S. R. Rettig, *ibid.* **1985**, *107*, 6708; d) M. D. Fryzuk, X. Gao, K. Joshi, P. A. MacNeil, R. L. Massey, *ibid.* **1993**, *115*, 10581; e) J. Kress, M. Wesolek, J.-P. Le Ny, J. Osborn, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1981**, 1039; f) D. B. Pourreau, G. L. Geoffroy, *Adv. Organomet. Chem.* **1985**, *24*, 249; g) L. R. Chamberlain, I. P. Rothwell, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1987**, 155; *ibid.* **1987**, 163.
- [7] Bestrahlung von  $[\text{Mo}(\text{CO})_6]$  oder  $[\text{W}(\text{CO})_6]$  in  $\text{CCl}_4$  zur Initiierung der Polymerisation wurde verschiedentlich beschrieben: a) B. Gita, G. Sundararajan, *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 6123; b) K. Tamura, T. Masuda, T. Higashimura, *Polym. Bull.* **1994**, *32*, 289.
- [8] Unsere ersten Versuche auf dem Gebiet der Photo-ROMP-Reaktionen basierten auf der Photosolvatation von Bis(aren)- $\text{Ru}^{\text{II}}$ -Salzen zur Bildung des aktiven  $[\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ -Katalysators: T. Karlen, A. Ludi, A. Mühlebach, P. Bernard, C. Pharis, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **1995**, *33*, 1665; A. Mühlebach, P. Bernard, A. Hafner, T. Karlen, A. Ludi (Ciba-Geigy), WO 95 07.310, **1993**; [*Chem. Abstr.* **1993**, *123*, 287151].
- [9] N. Bühler, D. Belluš, *Pure Appl. Chem.* **1995**, *67*, 25.
- [10] A. Hafner, P. A. Van der Schaaf, A. Mühlebach (Ciba-Geigy), WO 95 14.051, **1993**; [*Chem. Abstr.* **1993**, *123*, 314873].
- [11] Die Kristalle wurden durch Kühlung einer gesättigten Hexanlösung auf  $-30^\circ\text{C}$  hergestellt; Kristalldimensionen:  $0.7 \times 0.4 \times 0.2$  mm; monoklin, Raumgruppe:  $P2_1/c$ ;  $Z = 4$ ;  $a = 9.913(3)$ ,  $b = 16.956(5)$ ,  $c = 18.755(6)$  Å,  $\beta = 102.34(2)^\circ$ ;  $V = 3082.9$  Å<sup>3</sup>,  $\rho_{\text{calc.}} = 1.748$  g cm<sup>-3</sup>;  $2\theta = 6-130^\circ$  ( $\text{Cu K}\alpha$ ,  $\lambda = 1.5418$  Å, Graphit-Monochromator,  $2\theta$ -Scan,  $T = 188$  K); 5768 Reflexe wurden gemessen, 4885 beobachtet [ $R > 3\sigma > (R)$ ]. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no. CCDC-179-82“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse angefordert werden: The Director, CCDC, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ (Telefax: Int. + 1223 336 033; E-mail: teched@chemcrs.cam.ac.uk).
- [12] Beispiel: Die Bestrahlung von **1** in Gegenwart von 3,4-Dimethoxybenzaldehyd ergab Trimethyl[2-(3,4-dimethoxyphenyl)ethenyl]silan in 84% Ausbeute mit einem *E/Z*-Verhältnis von 1 (das Reaktionsprodukt einer Wittig-artigen Reaktion). Eine vollständige Studie zu diesem Thema ist in Vorbereitung.
- [13] 100 Äquivalente 2-Norbornen ergaben ringgeöffnetes Poly(2-norbornen) in quantitativer Ausbeute mit 85 und 50% *cis*-konfigurierten Doppelbindungen für **1** bzw. **2**. Die Polymerisation einer 1proz. Lösung von **1** in reinem DCPD ergab ein Polymer, das die für Metathese polymerisiertes DCPD typischen Materialeigenschaften aufwies, z. B.  $T_g = 130^\circ\text{C}$  (nach 30 min Nachhärtung bei  $120^\circ\text{C}$ ), E-modul: 1920 MPa, Vernetzungsdichte (durch Quellungsexperimente in Toluol bestimmt): ca. 0.4%, Gewichtsverlust (TGA,  $10^\circ\text{C min}^{-1}$ ,  $20-300^\circ\text{C}$ ): 3.0%.

## Enantioselektive Synthese von Helicaten auf Bipyridin-Kupfer(I)-Basis durch den Templateffekt eines chiralen Sekundärstrukturelements: Übertragung von stereochemischer Information im Nanometerbereich\*\*

Craig R. Woods, Maurizio Benaglia, Franco Cozzi und Jay S. Siegel\*

Achirale Oligobipyridine wickeln sich spontan um Kupfer(I)-Ionen und bilden dabei die faszinierende Sekundärstruktur einer Doppelhelix in racemischer Modifikation (Abb. 1)<sup>[1, 2]</sup>. Sind

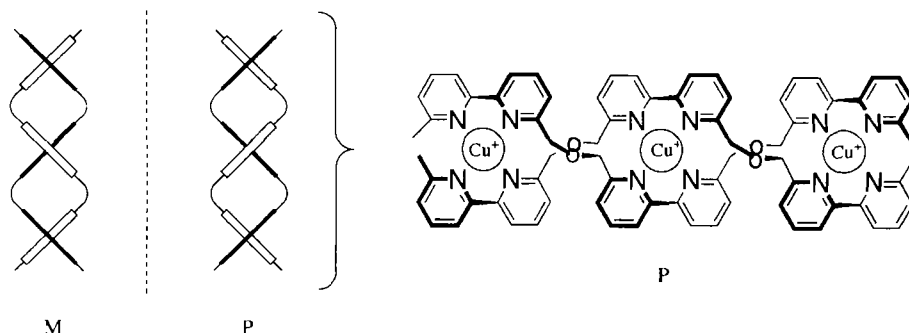


Abb. 1. Enantiomere von Helicaten.

die Bipyridin-Stränge gerichtet<sup>[3]</sup>, differenziert sich das Enantiomerenpaar überdies in Kopf-zu-Kopf- und Kopf-zu-Schwanz-Diastereomere<sup>[4]</sup>. Die stereoselektive Kontrolle der Bildung dieser Sekundärstruktur ist eine wesentliche Komponente in der Synthese enantiomerenreiner, topologisch komplexer, supramolekularer Strukturen<sup>[5]</sup>. Eine klassische Strategie, um eine solche Stereokontrolle zu erreichen, beinhaltet die Veränderung einer Ausgangsstruktur durch die Einfügung einer stereochemisch dirigierenden Einheit<sup>[6]</sup>. Lehn gab ein Beispiel für dieses Konzept, indem er zwischen Bipyridinliganden chirale, verbindende Einheiten einfügte, die bei Koordination an Kupfer bevorzugt zur Bildung einer Modifikation der Helicate führten<sup>[7]</sup>. Eine weniger direkte Stereokontrolle kann von einem Hilfstemplat ausgehen, das die Stereochemie vorbestimmt und dann entfernt wird<sup>[8]</sup>. Solch ein Vorgehen eröffnet die Möglichkeit, spezifische Stereoisomere der Ausgangshelicate in einer Nichtgleichgewichtsmischung herzustellen und zu analysieren. Diese Idee war für uns Anlaß, die Synthese und die komplexierenden Eigenschaften einer Reihe von Oligobipyridinen, die mit chiralen organischen Templaten verknüpft sind, zu untersuchen.

Ein chirales Templat stellt die nötigen Symmetriebedingungen her, um zwischen rechtshändigen und linkshändigen Helicaten zu unterscheiden, und die Konformationsenergien der gewählten Template bestimmen die Steigung und Richtung der

[\*] Prof. Dr. J. S. Siegel, C. R. Woods, Dr. M. A. Benaglia  
Department of Chemistry  
University of California, San Diego  
La Jolla, CA 92093-0358 (USA)  
Telefax: Int. + 619/534-5383  
E-mail: jss@chem.ucsd.edu  
F. Cozzi  
Dipartimento di Chimica Organica e Industriale  
Università di Milano (Italien)

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der US National Science Foundation (CHE-9307582) vom MURST-Roma, vom NATO Collaborative Research Grants Programm sowie vom CNR-NATO Postdoctoral Fellowship Program (M.B.) gefördert.