

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 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)- Ru^{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°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, $\beta = 102.34(2)^\circ$; $V = 3082.9$ Å³, $\rho_{\text{calc.}} = 1.748$ g cm⁻³; $2\theta = 6-130^\circ$ ($\text{Cu K}\alpha$, $\lambda = 1.5418$ Å, Graphit-Monochromator, 2θ -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°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)^[1, 2]. Sind

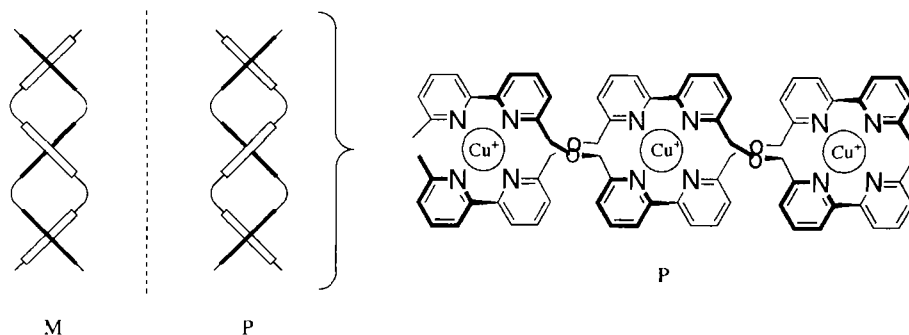


Abb. 1. Enantiomere von Helicaten.

die Bipyridin-Stränge gerichtet^[3], differenziert sich das Enantiomerenpaar überdies in Kopf-zu-Kopf- und Kopf-zu-Schwanz-Diastereomere^[4]. Die stereoselektive Kontrolle der Bildung dieser Sekundärstruktur ist eine wesentliche Komponente in der Synthese enantiomerenreiner, topologisch komplexer, supramolekularer Strukturen^[5]. Eine klassische Strategie, um eine solche Stereokontrolle zu erreichen, beinhaltet die Veränderung einer Ausgangsstruktur durch die Einfügung einer stereochemisch dirigierenden Einheit^[6]. 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^[7]. Eine weniger direkte Stereokontrolle kann von einem Hilfstemplat ausgehen, das die Stereochemie vorbestimmt und dann entfernt wird^[8]. 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.

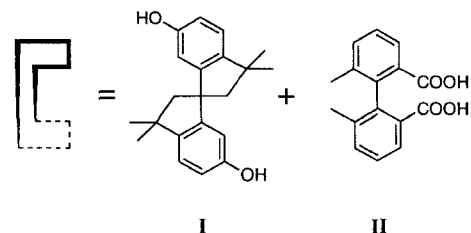
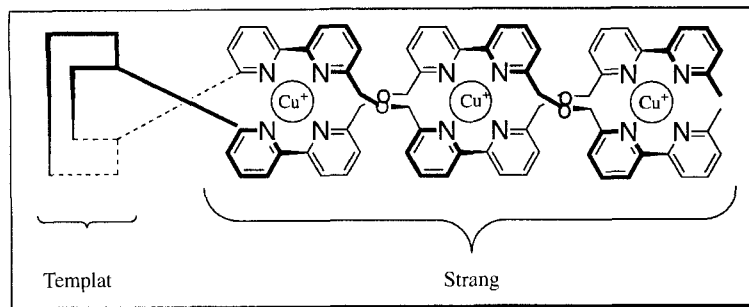
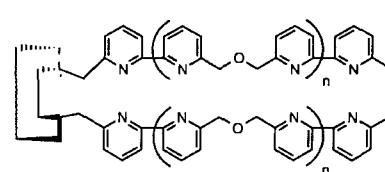
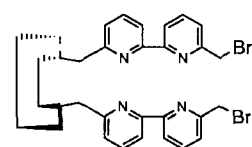
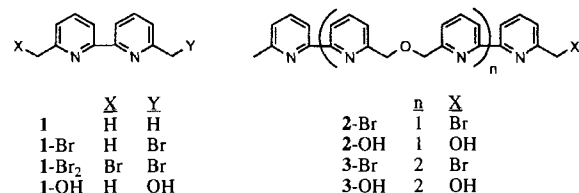


Abb. 2. Schematische Darstellung der Templat-Strategie. Die hier diskutierten Systeme wurden mit dem Spirobisindanol **I** und dem Diphensäure-Derivat **II** verknüpft.

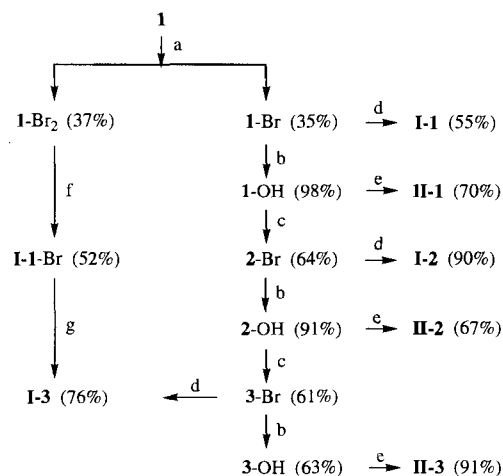
Helix, indem sie bei der Bindung des Metalls an den Liganden die konformative Freiheit der Bipyridinstränge einschränken. Bei ausreichender Bindungsstärke und Stabilität der Helicate kann das Templat ohne Racemisierung des Systems entfernt werden, und das enantiomerenangereicherte Helicat kann weiter verwendet oder untersucht werden. Diese strukturellen und energetischen Faktoren spielen eine wichtige Rolle für die Frage, welches Templat ein effektives Auxiliar sein wird. Im Fall der Helicate auf Bipyridin-Kupfer(I)-Basis zeigten das Spirobisindanol **I** und das Diphensäure-Derivat **II** die nötige Symmetrie, Dimension und Zugänglichkeit (Abb. 2). Hybride von **I** oder **II** mit Oligobipyridinsträngen wurden so zu unseren Synthesezielen. Alle diese Zielverbindungen enthalten zahlreiche Kohlenstoff-Sauerstoff-Bindungen, potentielle Stellen für retrosynthetische Zerlegungen. Das Muster dieser Zerlegungen kann nach einer Reihe von Schemata ausgerichtet werden: 1) Synthese der Stränge, gefolgt von der Hybridisierung mit dem Templat; 2) Modifikation des Templats durch lineare Anfügung von Bipyridineinheiten; 3) konvergente Kombination von verlängertem Templat mit Oligobipyridinen. Die Methoden 1 und 3 erwiesen sich als die geeignetsten.

Die Synthese der Bipyridinstränge **1-OH** bis **3-OH** durchläuft nach anfänglicher Photobromierung eine iterative Serie von Hydrolyse-/Williamson-Ethersynthese-Schritten (Schema 1). Zu Beginn wird 6,6'-Dimethylbipyridin **1**^[9] bromiert, wobei sich die 6-(Brommethyl)-6'-methyl- (**1-Br**) und 6,6'-Bis(brommethyl)-Derivate (**1-Br₂**) bilden. Die Hydrolyse von **1-Br** mit Kaliumcarbonat in wässrigem Dioxan führt zum Alkohol **1-OH**, dessen Alkoxid mit **1-Br₂** zum Bipyridin **2-Br** reagiert^[10]. Durch Wiederholung dieser Schritte über **2-OH**, **3-Br** und **3-OH** wird der Strang verlängert. Enantiomerenreines **I**^[11] und **II**^[12] wurde durch Enantiomerentrennung nach Literaturmethoden erhalten. Je nach Templat werden die Bipyridinstränge auf der Bromid- oder Alkoholstufe an das Templat angehängt. Das Alkoxid von **I** wird mit Natriumhydrid gebildet und reagiert mit den Brommethylbipyridinen **1-Br**, **2-Br** oder **3-Br** zu den Templat/Strang-Hybriden **I-1**, **I-2** bzw. **I-3**. Die Einwirkung von Oxalylchlorid überführt **II** in sein Säurechlorid, dessen Umsetzung mit den Hydroxymethylbipyridinen **1-OH**, **2-OH** oder **3-OH** die Strang/Templat-Hybride **II-1**, **II-2** bzw. **II-3** ergeben. Außerdem kann man einen konvergenten Ansatz wählen, in dem **I** mit **1-Br₂** zu **I-1-Br** umgesetzt wird, das im folgenden mit dem Alkoxid aus **2-OH** zu **I-3** reagiert. Die Metallkomplexierung wird durch Zugabe von Kupfer(I)-triflat oder -trifluoracetat zu einer gerührten Lösung des Liganden in Acetonitril erreicht^[13].

Die ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren der Strang/Templat-Hybride zeigen eindeutig verschiedene Regionen für jede der jeweiligen Protonen- und Kohlenstoffsorten. Bei der Komplexierung von Metallen werden spezifische Signalregionen der ¹H-NMR-



	n
I-1	0
I-2	1
I-3	2
II-1	0
II-2	1
II-3	2



Schema 1. a) *N*-Bromsuccinimid (NBS), CCl₄, Dibenzoilperoxid; b) K₂CO₃, wässriges Dioxan; c) NaH, THF, **1-Br₂** (1 Äquiv.); d) **I** (0.5 Äquiv.), NaH (1 Äquiv.), THF; e) **II**-Säurechlorid (0.5 Äquiv.), CHCl₃; f) **I** (0.25 Äquiv.), NaH (0.5 Äquiv.), THF; g) **2-OH**, NaH (1 Äquiv.), THF.

Spektren in bedeutendem Maße und charakteristisch verändert, was diese Signale zu Indikatoren der Helicatbildung macht (Abb. 3). Im besonderen erscheint die Methylenregion der freien Liganden aufgrund der zufälligen Isochronie der diastereotopen Protonen primär als ein Satz von Singulets (δ ca. 5.0–5.2). Nur die dem Templat am nächsten stehende Methy-

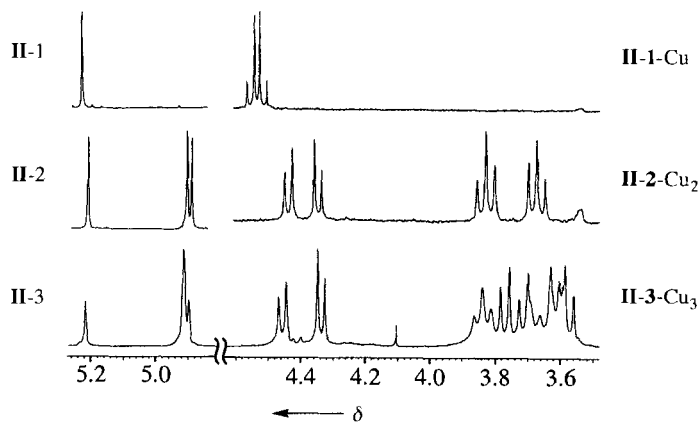


Abb. 3. Ausschnitt aus den ^1H -NMR-Spektren der verbrückenden Methylenregionen der II-Serie von Liganden vor (links) und nach Komplexbildung (rechts). Gezeigt sind die Bereiche der Methylenprotonen der Brücke.

lengruppe in der I-Serie zeigt ein Vierlinien-AB-Muster. Bei der Helicatbildung werden alle Signale der Methylenprotonen um $\Delta\delta \approx 1$ hochfeldverschoben und die Diastereotopie verstärkt, so daß die vollständigen Vierlinien-AB-Muster überall erscheinen; die räumliche Nähe der Methylengruppen zu den abschirmenden Kernen der Heterocyclen ist die wahrscheinliche Ursache der Hochfeldverschiebung und der verstärkten Offenlegung der Diastereotopie. Das Signal des zum Sauerstoff in I *ortho*-ständigen Protons ($\delta = 6.5$) wird ebenfalls bei der Komplexbildung stark ($\Delta\delta$ ca. 1.5) hochfeldverschoben. Zusammengefasst zeigen diese spektralen Veränderungen eine Helixbildung unter starker Beteiligung der Template. Das einzelne Stereoclement des Templates kontrolliert also die Stereochemie des Komplexes über 20 Å hinweg.

Obwohl die Kupfer(I)-Komplexe von I oder II komplexe Spektren zeigen, können die Signale in jedem Fall nur einer Spezies zugeordnet werden^[13]: einem Enantiomer des Kopf-zu-Kopf-Isomers. Frühere Arbeiten über die Helix-Reversion schließen die Möglichkeit aus, daß dieser Satz von Signalen durch diastereomere Äquilibrierung auf der NMR-Zeitskala verursacht wird^[1]. Chiroptische Messungen stützen ebenfalls die Vorstellung einer hoch diastereoselektiven Komplexbildung (Tabelle 1). Das Template und die freien Liganden/Template-Hybride zeigen geringe absolute $[\alpha]_D$ -Werte ($< 100^\circ$); die Metallkomplexe zeigen viel größere $[\alpha]_D$ -Werte (ca. $+ 500^\circ$). Circular-dichroismus(CD)-Spektren (Abb. 4) bestätigen die Helicität von II-3-Cu₃^[14].

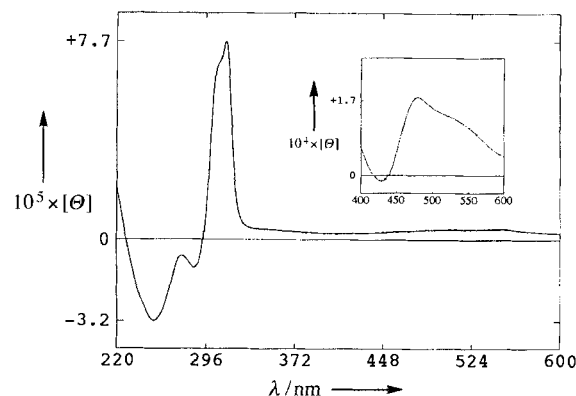


Abb. 4. CD-Spektren von II-3-Cu₃(CH₃CN) (Einschub: Cotton-Effekt im sichtbaren Bereich). $[\Theta]$ = molekulare Elliptizität [$^\circ \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$].

Die absoluten Konfigurationen der Helicate wurde durch Vergleich ihrer CD-Spektren und ihrer $[\alpha]_D$ -Werte mit denen von Lehn's Verbindung^[7] bestimmt. Die CD-Spektren zeigen einen identischen Cotton-Effekt und $[\alpha]_D$ -Werte gleichen Vorzeichens und gleicher Größe^[15, 16]. Die absolute Konfiguration der Template sind mit der optischen Rotation korreliert. Daher müssen für I-3-Cu₃ und II-3-Cu₃ die absoluten Konfigurationen R-P bzw. R-P sein (Abb. 5).

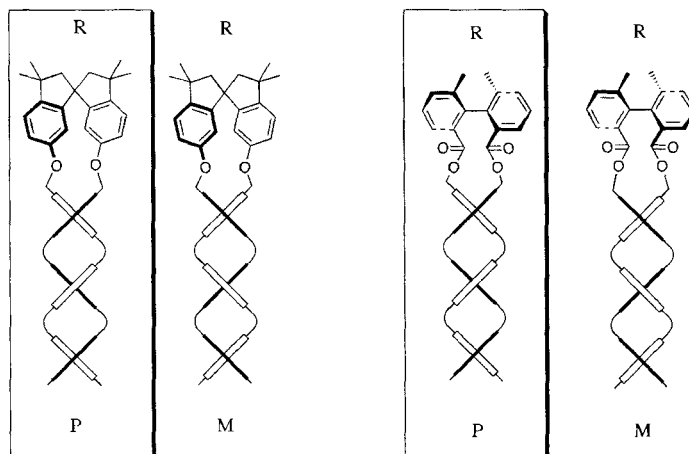


Abb. 5. Mögliche Stereoisomere der Komplexe von I (links) und II (rechts), eingeklamert die gebildeten Spezies.

Tabelle 1. Spektrale Eigenschaften der Liganden und der Helicate [a].

Verb.	λ_{max} (ε)	$[\alpha]_D$ (Konz./Lösungs)
I-1	233 (17000), 285 (20000)	45.9 (0.082/CHCl ₃)
I-2	235 (44000), 289 (62000)	72.1 (0.20/CHCl ₃)
I-3	236 (86000), 289 (130000)	108.2 (0.17/CHCl ₃)
II-1	242 (27000), 290 (37000)	-27.1 (1.2/CHCl ₃)
II-2	242 (99000), 291 (110000)	-18.1 (0.80/CHCl ₃)
II-3	242 (190000), 290 (270000)	-7.3 (0.26/CHCl ₃)
I-1-Cu	265 (23000), 299 (27000), 452 (5000)	419 (0.14/CH ₃ CN)
I-2-Cu ₂	265 (31000), 301 (39000), 450 (7500)	778 (0.13/CH ₃ CN)
I-3-Cu ₃	266 (42000), 303 (52000), 450 (9100)	317 (0.08/CH ₃ CN)
II-1-Cu	242 (31800), 300 (31900), 450 (5100)	472 (0.10/CH ₃ CN)
II-2-Cu ₂	242 (45000), 266 (44000), 302 (57000), 450 (9400)	501 (0.04/CH ₃ CN)
II-3-Cu ₃	246 (47000), 268 (51300), 302 (63000), 450 (11000)	

[a] Alle Messungen wurden bei 25 °C durchgeführt. λ_{max} und Konzentrationen in nm bzw. Gramm pro 100 mL.

Diese Ergebnisse lassen auf die Isolierung enantiomerenreiner Kopf-zu-Kopf-Doppelhelicate hoffen. Die stereochemische Einheitlichkeit dieser Verbindungen zeigt die Fähigkeit, stereochemische Informationen über Nanometerdistanzen zu transportieren. Diese Komplexe werden direkte Studien über die Mechanismen der Helicat-Liganden-Austausch- und Erkennungsprozesse ermöglichen^[17]. Ein allgemeiner Zugang zu enantiomerenreinen Helicaten mit Stellen für Modifikationen eröffnet neue Wege zu Biokonjugaten mit Helicatstrukturen^[18]. Aus der Perspektive der Organischen Chemie gesehen können solche Helicate eventuell als Basis für die Entwicklung neuer enantioselektiver Reagentien dienen^[19].

Eingegangen am 29. Januar 1996 [Z 8766]

Stichworte: Chiralität · Helices · Kupferverbindungen · Selbstorganisation

- [1] a) J.-M. Lehn, A. Rigault, J. Siegel, J. Harrowfield, B. Chevrier, D. Moras, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1987**, *84*, 2565; b) J.-M. Lehn, *Supramolecular Chemistry, Concepts and Perspectives*, VCH, Weinheim, **1995**, Kap. 9; c) C. O. Dietrich-Buchecker, J.-P. Sauvage, A. De Cian, J. Fischer, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, *19*, 2231.
- [2] Die Bildung helicaler Assoziate aus Metall und Liganden ist weitverbreitet: Repräsentative Beispiele: a) J.-C. Chambron, C. O. Dietrich-Buchecker, V. Heitz, J.-F. Nierengarten, J.-P. Sauvage, C. Pascard, J. Guilhem, *Pure Appl. Chem.* **1995**, *67*, 233; b) E. C. Constable, *Tetrahedron* **1992**, *48*, 10013; c) C. Piguot, G. Bernardinelli, A. F. Williams, B. Bocquet, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 618; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 582; d) C. Piguot, G. Hopfgartner, A. F. Williams, J.-C. G. Bünzli, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, *4*, 491; e) T. W. Bell, A. M. Heiss, H. Jouselin, R. T. Ludwig in *Supramolecular Stereochemistry* (Hrsg.: J. S. Siegel), Kluwer, Dordrecht, **1995**, 161–168; f) K. T. Potts, K. A. Gheysen Raiford, M. Keshavarz, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 2793; g) J. Sánchez-Quesada, C. Seel, P. Prados, J. de Mendoza, *ibid.* **1996**, *118*, 277; h) spontane Racematspaltung bei einer Tripelhelix: R. Kramer, J.-M. Lehn, A. de Cian, J. Fischer, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 764; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 703.
- [3] Wir nehmen für die Richtung der Stränge ein Symmetrieargument analog zu dem an, das Mislow für Ringe definiert hat (d. h. Abwesenheit von C_2 - oder σ -Symmetrie senkrecht zum Strang): K. Mislow, *Chimia* **1986**, *40*, 395.
- [4] a) E. C. Constable, F. R. Heitzler, M. Neuburger, M. Zehnder, *Supramol. Chem.* **1995**, *5*, 197; b) C. Piguot, G. Hopfgartner, B. Bocquet, O. Schaad, A. F. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 9092.
- [5] Beispiele: a) K. Judice, S. J. Keipert, D. J. Cram, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 1323; b) K. Deshayes, R. D. Broene, I. Chao, C. B. Knobler, F. Diederich, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 6787; c) P. Hayoz, A. von Zelewsky, H. Stoeckli-Evans, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 5111; d) V. Prelog, *Pure Appl. Chem.* **1978**, *50*, 893.
- [6] a) J. P. Schneider, J. W. Kelly, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 2533; b) D. S. Kemp, T. J. Allen, S. L. Oslick, *ibid.* **1995**, *117*, 6641; d) G. Tuchscherer, M. Mutter, *J. Biotechnol.* **1995**, *41*, 197; e) P. Wittung, M. Ericksson, R. Lyng, P. E. Nielson, B. Nordén, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 10167; f) M. M. Green, N. C. Peterson, T. Sato, A. Teramoto, R. Cook, S. Lifson, *Science* **1995**, *268*, 1860.
- [7] a) W. Zarges, J. Hall, J.-M. Lehn, C. Bolm, *Helv. Chim. Acta* **1991**, *74*, 1843. b) Einsatz von chiralen Aminosäuren zur Kontrolle der Helizität von Eisen(II)-Ionen-bindenden Liganden: a) J. Libman, Y. Tor, A. Shanzer, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 5880; b) A. Shanzer, J. Libman, S. Lifson, *Pure Appl. Chem.* **1992**, *64*, 1421.
- [8] Zu einer didaktischen Diskussion chiraler Auxiliare siehe: E. L. Eliel, S. H. Wilen, L. N. Mander, *Stereochemistry of Organic Compounds*, Wiley, New York, **1994**, 868–870.
- [9] T. Rode, E. Breitmaier, *Synthesis* **1987**, 574.
- [10] M. M. Harding, U. Koert, J.-M. Lehn, A. Marquis-Rigault, C. Piguot, J. Siegel, *Helv. Chim. Acta* **1991**, *74*, 594.
- [11] R. J. Kazlauskas, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 4953.
- [12] M. Siegel, K. Mislow, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 473.
- [13] Alle neuen Verbindungen wurden vollständig durch MS, UV-, ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektroskopie und Bestimmung der $[\alpha]_D$ -Werte charakterisiert.
- [14] CD-Daten aus Abbildung 5. Wellenlängen [nm], gefolgt von der molekularen Elliptizität $[\theta]$ [$^\circ\text{cm}^2\text{dmol}^{-1}$]: 251.5 (-3.16×10^{-5}), 313.5 (7.69×10^5), 428.3 (-1.26×10^{-3}), 479.3 (1.73×10^4).
- [15] Mit der geringen Größe der Templat-Rotation und dem van't Hoff'schen Prinzip der Additivität für die optische Rotation kann man das Vorzeichen der größeren Rotation direkt korrelieren.
- [16] J. H. van't Hoff, *Arrangement of Atoms in Space*, 2nd Ed. in English, Longmans, London, **1898**, Kap. 7, S. 160–169.
- [17] D. A. Buckingham, A. M. Sargeson, *Top. Stereochem.* **1971**, *6*, 219–279.
- [18] a) B. Schoentjes, J.-M. Lehn, *Helv. Chim. Acta* **1995**, *78*, 1; b) U. Koert, M. M. Harding, J.-M. Lehn, *Nature* **1990**, *346*, 339; c) D. S. Sigman, A. Mazumder, D. M. Perrin, *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 2295; d) J. K. Barton, *Science* **1986**, *233*, 727.
- [19] a) A. M. Gilbert, T. J. Katz, W. E. Geiger, M. P. Robben, A. L. Rheingold, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 3199; b) A. Pfaltz, *Acc. Chem. Res.* **1993**, *26*, 339; c) *Catalytic Asymmetric Synthesis* (Hrsg. I. Ojima), VCH, Weinheim, **1993**; d) K. Maruoka, N. Murase, H. Yamamoto, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 2938.

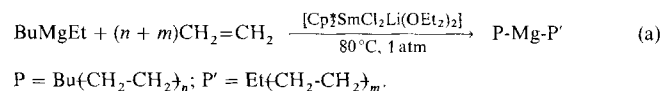
Neuartige Dialkylmagnesium-Verbindungen durch lebende Transfer-Oligo- und -Polymerisation von Ethylen mit Lanthanocen-Katalysatoren

Jean-François Pelletier, André Mortreux*, Xavier Olonde und Karel Bujadoux

In memoriam Francis Petit

Der Oligo- und Polymerisation von Ethylen an Übergangsmetallkatalysatoren wird großes Interesse entgegengebracht. Ziel dieser Reaktionen ist, höhere Olefine (Alfen-, Alphabutol-, SHOP-Prozeß) oder höhermolekulare Polymere (Ziegler-Natta-Katalyse) herzustellen. Derartige Umsetzungen sowie solche mit den noch relativ neuen Metallocen-Katalysatoren liefern lineare, Vinyl-terminierte Ketten, welche durch Verwendung stöchiometrischer Mengen an Zirconocenen in funktionalisierte Verbindungen überführt werden können^[1]. Die so erhaltenen funktionalisierten Oligomere können jedoch auch durch anionische Polymerisation von Ethylen mit *n*-Butyllithium und anschließender elektrophiler Substitution des entstandenen lebenden Oligomers synthetisiert werden^[2]. Dagegen gelingt mit Zirconocen-Katalysatoren und Einsatz von Dialkylmagnesium- oder Grignard-Reagentien als Coreaktanten auch die Darstellung von Organomagnesium-Verbindungen aus Olefinen^[3], und Zirconiumtetrachlorid wurde als Katalysator für die Synthese von Dialkylmagnesium-Verbindungen ausgehend von MgH_2 und α -Olefinen eingesetzt. An diese Reaktion kann sich – allerdings nur unter drastischen Bedingungen – eine Ethylen-Addition anschließen^[4].

Wir zeigen nun, daß die Ethylen-Insertion in eine Magnesium-Kohlenstoff-Bindung unter sehr milden Bedingungen durch einen Alkylketten-Transfer über Kettenwachstums-Polymerisation unter Verwendung eines Lanthanocen-Katalysators katalysierbar ist^[5]. Diese neuartige Reaktion ist eine wirksame Methode zur Synthese von Verbindungen des Typs P-Mg-P' (P = Alkylkette), wobei P oder P' bei enger Verteilung je nach Reaktionsbedingungen vier bis 200 C-Atome enthalten kann [Gl. (a)].



Typische Experimente wurden bei 80 °C in Kohlenwasserstofflösungen durchgeführt. Der Ethylenverbrauch setzt bei Addition einer Mischung aus dem Katalysator $[\text{Cp}^*\text{SmCl}_2\text{-Li}(\text{OEt})_2]$ ^[6] (0.1 mmol, $\text{Cp}^* = \text{C}_5\text{Me}_5$) und Butylethylmagnesium (20 mmol) zu 500 mL des Kohlenwasserstoffs augenblicklich ein und bleibt konstant, bis die wachsenden Alkylketten der Dialkylmagnesium-Verbindungen so lang geworden sind, daß die Produkte ausfallen. Die Reaktion dieser neuartigen, erstmals aus Ethylen (0.31 g) und einer katalytisch wirksamen Lösung mit einem Butylethylmagnesium/Samarium-Verhältnis von 100 innerhalb von 60 s erhaltenen P-Mg-P'-Verbindungen mit CO_2 liefert nach erfolgter Hydrolyse lineare Carbonsäuren

[*] Prof. Dr. A. Mortreux, J.-F. Pelletier
Laboratoire de Catalyse Hétérogène et Homogène
Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Lille
URA CNRS 502, BP 108
F-59652 Villeneuve d'Ascq (Frankreich)
Telefax: Int. + 2043-6585
X. Olonde, K. Bujadoux
ECP Enichem Polymères France, Centre de recherches, BP 2
F-62670 Mazingarbe (Frankreich)