

- [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. Piguet, G. Bernardinelli, A. F. Williams, B. Bocquet, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 618; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 582; d) C. Piguet, 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. Jousselfin, 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. Piguet, G. Hopfgartner, B. Bocquet, O. Schaad, A. F. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 9092.
- [5] Beispiele: a) K. Judge, 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. Diedrich, *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 Heliicität 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. Piguet, 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 $[\theta]$ [$\text{cm}^2 \text{dmol}^{-1}$]: 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 Hoffschen 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.

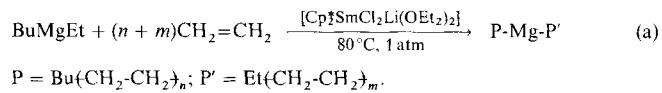
Neuartige Dialkylmagnesium-Verbindungen durch lebende Transfer-Oligo- und -Polymerisation von Ethylen mit Lanthanocen-Katalysatoren

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 höhernmolekulare 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 $\text{P}-\text{Mg}-\text{P}'$ (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 [$\text{Cp}^*\text{SmCl}_2\text{Li}(\text{OEt}_2)_2$]^[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 $\text{P}-\text{Mg}-\text{P}'$ -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)

Tabelle 1. Ethylen-Polymerisation mit Bu-Mg-Et/[Cp₂*SmCl₂Li(OEt₂)₂]-Katalysator [a].

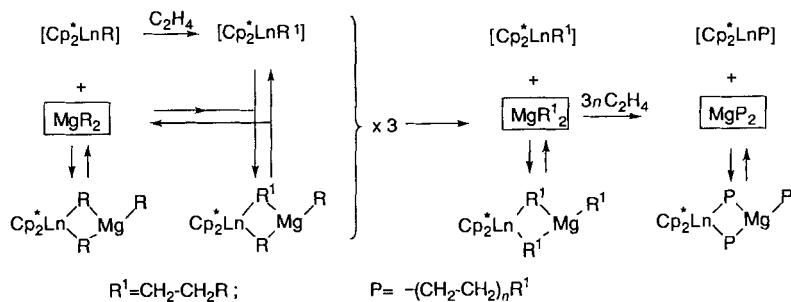
Versuch	Mg/Sm	Polymerisationsdauer [min]	Ethylenverbrauch [g]	\bar{M}_n [b]	PDI [c]	$N_{exp.}/N_{th.}$ [d]
1	10	5	4.7	1870	1.2	1.25
2	20	5	3.3	690	1.3	1.17
3	50	5	2.9	400	1.3	0.72
4	1000	1480	93.0	460	1.1	1.01
5	50	8.3	5.5	580	1.2	0.95
6	50	20.3	11.0	900	1.2	1.20
7	50	31	15.4	1300	1.3	1.20
8	50	41	30.0	1530	4.0	2.00
9 [e]	20	2.5	2.2	1070	1.3	1.05
10 [f]	50	108	42.2	3070	1.5	1.37
11 [g]	50	220	180.0	2110	2	8.50

[a] Solvens: 500 mL, Katalysator: [Cp₂*SmCl₂Li(OEt₂)₂] (0.1 mmol), 80 °C.[b] GPC-Analyse. [c] PDI: Polydispersitätsindex = \bar{M}_w/\bar{M}_n des resultierenden Polymers nach Hydrolyse. [d] $N_{exp.}$: Experimentelle Kettenzahl Ausb./ \bar{M}_n ; $N_{th.}$: theoretische Kettenzahl. [e] Katalysator: 0.05 mmol. [f] Solvens: Xylool. [g] Reaktionstemperatur = 100 °C.

mit ungeraden Kettenlängen zwischen fünf und 13 C-Atomen (FAB⁺-MS-Analyse, *m/z* 101 bis 213).

In Tabelle 1 sind unsere Ergebnisse, die wir bei entsprechenden Umsetzungen mit variierenden Mg/Sm-Verhältnissen erhalten haben, zusammengefaßt. Die Kettenlängen der Alkylgruppen in den Dialkylmagnesium-Einheiten P-Mg-P', die als mittleres Molekulargewicht (\bar{M}_n) angegeben sind, hängen vom Mg/Sm-Verhältnis und der Polymerisationsdauer ab. Solange P-Mg-P' in Lösung bleibt (Versuche 1 bis 7), beträgt der Polydispersionsindex (PDI) nahezu 1. Dies zeigt an, daß eine reversible und sehr effiziente Transferreaktion abläuft, was eine „pseudolebende“ Polymerisation zur Folge hat. Die Zahl der wachsenden Ketten (Ausbeute/ \bar{M}_n) entspricht nahezu der Zahl der zur Verfügung stehenden Mg-C-Bindungen. Derartige Transferreaktionen zwischen Katalysator (Zr oder Ti) und Trialkylaluminium finden auch in der Ziegler-Natta-Polymerisation statt, allerdings nur bei niedrigen Temperaturen^[7]. Entscheidend bei unserem Prozeß ist, daß diese Transferreaktionen bei 80 °C schnell und reversibel verlaufen. Es handelt sich hier um die erste Polymerisation mit Transferreaktionen zwischen zwei verschiedenen Metallen, die als lebend bezeichnet werden kann.

Nach unseren Beobachtungen in bezug auf den Einfluß eines Überschusses an Alkylmagnesiumverbindung auf die kinetischen Profile der Ethylenpolymerisation^[8] könnte man annehmen, daß die Polymerisation unter Bildung eines zweifach R-verbrückten Komplexes (im Gleichgewicht mit der für die Kettenwachstumskatalyse verantwortlichen freien Lanthanocen-Verbindung und MgR₂, Schema 1, links) abläuft, über den der Alkylgruppenaustausch stattfinden könnte.

Schema 1. Vorgeschlagener Reaktionsmechanismus für die Darstellung von MgP₂.

Wenn die Reaktion nach der P-Mg-P'-Fällung weiter geht, ist dieser Kettentransfer auf das Magnesium nicht mehr möglich, und es findet eine klassische Polymerisation am Lanthanocen mit β -H-Eliminierungen und Anstieg des PDI (Versuch 8) statt.

Die \bar{M}_n -Werte jeder an Magnesium gebundenen Alkylkette wird von der Löslichkeit der P-Mg-P'-Verbindung im Reaktionsmedium bestimmt. Je nach Solvens und Temperatur konnte eine starke Zunahme der Kettenlängen erreicht werden (Versuche 10 und 11). Eine Temperaturerhöhung auf 100 °C führt jedoch aufgrund konkurrierender β -H-Eliminierungen hauptsächlich zu α -Olefin-Nebenprodukten. Zur Überprüfung der Molekülverteilung in der ersten Phase der Polymerisationsreaktion führten wir einen entsprechenden Versuch mit Di-*n*-hexylmagnesium durch. Diese symmetrische Dialkylmagnesium-Verbindung wurde gewählt, um eventuelle – von den BuMg- und EtMg-Einheiten des BuMgEt hervorgerufene – Reaktivitätsunterschiede im ersten Reaktionsschritt auszuschließen. In Abbildung 1 ist die Oligomerenverteilung nach Hydrolyse des Reak-

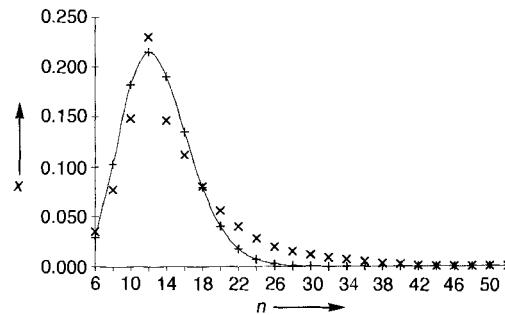


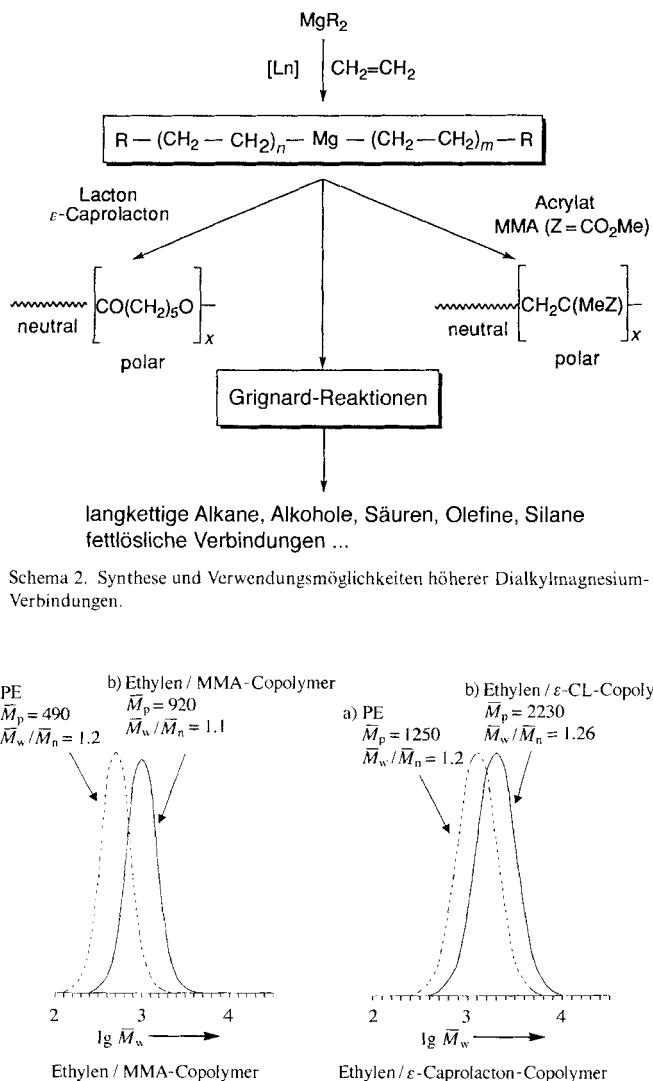
Abb. 1. Vergleich zwischen der experimentellen (x) und theoretischen Oligomerenverteilung (+) bei Polymerisation mit Di-*n*-hexylmagnesium. Die durchgezogene Linie entspricht der Poisson-Verteilung. Die experimentellen Daten aus der 9 min dauernden Oligomerisation von 115 mmol Ethylen bei 80 °C unter Verwendung von 0.1 mmol Katalysator und 13.4 mmol Di-*n*-hexylmagnesium wurden mit GC-Analyse erhalten. n = Zahl der C-Atome, x = Molenbruch. λ (durchschnittliche Zahl von Ethylen-Insertionen in Di-*n*-hexylmagnesium) = 3.54.

tionsprodukts nach 9 min ($\text{Mg/Sm} = 134$) gezeigt. Erwartungsgemäß handelt es sich bei den Produkten ausschließlich um Alkane mit einer sehr geringen Polydispersität ($\bar{M}_w/\bar{M}_n = 1.11$). Eine Poisson-Verteilung wurde berechnet und ist ebenfalls gezeigt. Die gute Übereinstimmung zwischen den experimentellen Daten und dieser Kurve deutet an, daß die meisten Mg-C-Bindungen ausgetauscht wurden und daß die Oligomerenverteilung als monodispers angesehen werden kann^[9].

Unter der Vielzahl der denkbaren, in Schema 2 aufgeführten Einsatzmöglichkeiten dieser neuartigen P-Mg-P'-Verbindungen erscheint ihr Einsatz als Makroinitiator in Diblock-Copolymerisationen mit polaren Monomeren besonders interessant.

In Abbildung 2 sind die Gelpermeationschromatographie (GPC)-Profile von polymeren Proben wiedergegeben, die aus a) der Hydrolyse von P-Mg-P'-Verbindungen, b) der In-situ-Reaktion mit *c*-Caprolacton bei 80 °C und c) aus derselben Reaktion bei niedriger Temperatur und Zugabe von Methacrylat bei -78 °C erhalten wurden.

Erwartungsgemäß erfolgt der erste Ethylen-Polymerisationsschritt unter Bildung der Dialkylmagnesium-Verbindung P-Mg-P' nach dem Mechanismus einer lebenden Polymerisation. Nachfolgende Zugabe des Lactons oder des Acrylates führt zu Diblock-Copolymeren, deren Poly-



Schema 2. Synthese und Verwendungsmöglichkeiten höherer Dialkylmagnesium-Verbindungen.

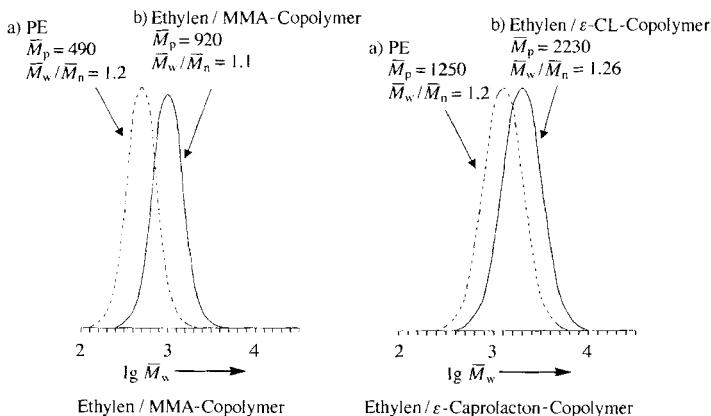


Abb. 2. GPC-Profil von Ethylen/Methylmethacrylat- und Ethylen/ε-Caprolacton(CL)-Diblock-Copolymeren (unlösliche Fraktionen nach Acetonextraktion).

dispersitätsindex wiederum auf eine lebende Copolymerisation hindeutet.

Wir haben eine effiziente Synthese von Dialkylmagnesium-Verbindungen entwickelt, die bislang nur unter drastischen Bedingungen erhalten werden konnten^[4] und gezeigt, daß eine lebende Ethylenkettenwachstums-Transferreaktion zwischen Dialkylmagnesium-Verbindungen und Lanthanocenen möglich ist. Aufgrund der hohen Reaktivität der Magnesium-Kohlenstoff-Bindung können derartige Dialkylmagnesium-Verbindungen mit enger Molekulargewichtsverteilung zur Einführung lipphiler Ketten definierter Länge in einer Reihe von Verbindungen dienen.

Eingegangen am 1. Februar 1996 [Z 8778]

Stichworte: Grignard-Reaktionen • Lanthanoidverbindungen • Magnesiumverbindungen • Polymerisationen

- J. Schwartz, J. A. Labinger, *Angew. Chem.* **1976**, *88*, 402; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1976**, *15*, 333.
- D. E. Bergbreiter, J. R. Blanton, R. Chandran, M. D. Hein, K. J. Huang, D. R. Treadwell, S. A. Walker, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **1989**, *27*, 4205.
- U. M. Dzhemilev, O. S. Vostrikova, R. M. Sultanov, *Izv. Akad. Nauk. SSSR Ser. Khim.* **1983**, *32*, 218; b) U. M. Dzhemilev, R. M. Sultanov, R. G. Gaimaldinov, *Russ. Chem. Bull.* **1993**, *42*, 149; zit. Lit.; c) C. J. Rousset, E. Negishi,

- N. Suzuki, T. Takahashi, *Tetrahedron Lett.* **1992**, *33*, 1965; d) A. H. Hoveyda, J. P. Morken, A. F. Hour, Z. Xu, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 6692; siehe auch K. S. Knight, D. Wang, R. W. Waymough, J. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 1845 für Zirconocen katalysierte Cyclomagnesierung von Dienen.
- B. Bogdanovic, P. Bons, S. Konstantinovic, M. Schwickardi, U. Westeppe, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 1371.
- Fr. Demande by ECP Enichem Polymères France und Université des Sciences et Technologies de Lille, FR-A 04203 1995 [Chem. Abstr. im Druck].
- T. don Tilley, R. A. Andersen, *Inorg. Chem.* **1981**, *20*, 3267.
- L. Resconi, F. Piemontesi, G. Francisconi, G. Abis, T. Fiorani, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 1025.
- X. Olonde, A. Mortreux, F. Petit, K. Bujadoux, *J. Mol. Cat.* **1993**, *82*, 75.
- J. B. Burger, M. E. Thompson, W. D. Cotter, J. E. Bercaw, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 1566.

Planare Bischlorophylllderivate mit vollständig konjugiertem π -System – Modellverbindungen für das Spezialpaar der Photosynthese**

Laurent Jaquinod, Mathias O. Senge, Ravindra K. Pandey, Timothy P. Forsyth und Kevin M. Smith*

Chlorophylle spielen bei der Photosynthese, sei es in den Antennensystemen oder im Reaktionszentrum, eine entscheidende Rolle. Bei der Nachahmung ihrer biologischen Funktion besteht eine der interessantesten Aufgaben darin, Modellverbindungen zu synthetisieren, die den delokalisierten Zustand des Spezialpaars (engl. special pair) im Reaktionszentrum wiedergeben^[1]. Zwar gibt es zahlreiche Versuche, das Reaktionszentrum im allgemeinen zu imitieren^[2] – die supramolekulare Chemie hat auf diesem Gebiet vielversprechende Ergebnisse erzielt^[3a] –, aber nur wenige, Modellverbindungen für das Spezialpaar zu synthetisieren^[2, 3b]. Ein Modell für den angeregten Zustand des Spezialpaars muß folgende Kriterien erfüllen: Zwei Chlorin-Makrocyclen befinden sich in unmittelbarer Nähe zueinander, ihr Substitutionsmuster ist dem der natürlichen Chlorophylle so ähnlich wie möglich, und die π -Elektronensysteme der beiden Einheiten können miteinander wechselwirken. In der Natur wird das Spezialpaar aus zwei teilweise cofacialen Bakteriochlorophyllen gebildet, die im Ring-A-Bereich überlappen. Für Modellstudien würde jede Verbindung ausreichen, in der eine elektronische Kopplung zwischen den beiden Makrocyclen möglich ist. Die jüngsten Arbeiten in dieser Richtung widmeten sich der Darstellung von Bismakrocyclen, in denen die Chromophore coplanar und elektronisch gekoppelt sind^[4]. Bisher benutzte man hierfür Porphyrine. Allerdings sollte ein Bischlorin aus zwei coplanaren Chlorin-Einheiten ein noch besseres Modell für das Spezialpaar sein.

[*] Prof. Dr. K. M. Smith, Dr. L. Jaquinod, T. P. Forsyth
Department of Chemistry, University of California
Davis, CA 95616 (USA)
Telefax: Int. + 916/752-8995
E-mail: smith@chem.ucdavis.edu

Dr. M. O. Senge
Institut für Organische Chemie (WEO2) der Freien Universität
Takustraße 3, D-14195 Berlin
Dr. R. K. Pandey
Department of Radiation Biology
Roswell Park Cancer Institute
Buffalo, NY 14263 (USA)

[**] Diese Arbeit wurde von der US National Science Foundation (Grant CHE-93-05577), der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der Oncologic Foundation of Buffalo gefördert.