

- [1] R. L. Letsinger, T. Wu, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 7323–7328.
 [2] M. K. Herrlein, J. S. Nelson, R. L. Letsinger, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 10151–10152.
 [3] Zum Vergleich: 5'-O-Tosyl-dT₈OP(O)(OH)S⁻ ergab in wäßriger Lösung nach 16 h keine Reaktion.
 [4] I. Hirao, Y. Nishimura, Y. Tagawa, K. Watanabe, K. Miura, *Nucleic Acids Res.* **1992**, *20*, 3891–3896.
 [5] a) R. L. Letsinger, T. Wu, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 811–812; b) F. D. Lewis, T. Wu, E. L. Burch, D. M. Bassani, J.-S. Yang, S. Schneider, W. Jäger, R. L. Letsinger, *ibid.* **1995**, *117*, 8785–8792.
 [6] Dieses Ergebnis ist in Einklang mit der cyclischen Struktur **2** und nicht mit einem cyclischen Dimer, das zwei angenäherte Stilbengruppen in der Basenstapelkonformation und deshalb Excimer-Fluoreszenz aufweist.

Durch Metallionen geprägte Polymere: Synthese und Strukturen von N-(4-Vinylbenzyl)-1,4,7-triazacyclononan-Zink(II)-Komplexen, deren Copolymerisation mit Divinylbenzol und Metallionenselektivitätsstudien mit den entmetallierten Harzen – Belege für eine Sandwichkomplexierung in der Polymermatrix**

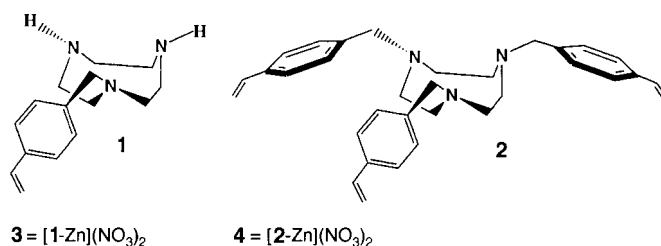
Hong Chen, Marilyn M. Olmstead, Robert L. Albright, Jozsef Devenyi und Richard H. Fish*

Auf die innovativen Arbeiten von Wulff, Mosbach, Shea und anderen^[1] geht das Konzept geprägter Polymere zurück, bei dem von einem Vinylmonomer als Wirt und einem als Templat dienenden Gastmolekül ausgegangen wird. Diese Wirt-Gast-Komplexe werden dann mit einem vernetzenden Reagens polymerisiert, wobei räumlich definierte Stellen in der Polymermatrix entstehen, von denen man sich ein Erkennen des entfernbaren Gastmoleküls bei Wiedereinführungsexperimenten erhofft. Als Template wurden in diesem eleganten Ansatz zur hochselektiven Synthese von Polymeren mit definierter Form unter anderem Metallionen verwendet.^[2] Allerdings ist durch Metallionen geprägten Polymeren viel weniger Aufmerksamkeit zuteil geworden als durch organische Verbindungen geprägten. So interessierten beispielsweise 1) die genauen Strukturen der Vinylmonomer-Metallion-Komplexe, 2) die die Polymerisation beeinflussenden Größen wie die Art des Metallions, die Monomerstruktur und die Art des vernetzenden Reagens, 3) die Strukturen der das Templat-Ion enthaltenden Polymerbindungsstellen sowie 4) ob die Selektivität in nachfolgenden Reaktionen eine Folge der Metallionen-Erkennung oder der thermodynamischen Stabilität des Komplexes aus polymerem Ligand und Metallion ist.

Wir haben kürzlich ein umweltchemisch orientiertes anorganisch-chemisches Programm entwickelt, in dem wir uns auf polymergebundene Liganden konzentrierten, die für die selektive

Metallionenkomplexierung anhand biomimetischer Konzepte oder des Wissens über spezifische Heteroatome ausgewählt wurden.^[3] Dabei konnten wir erfolgreich modifizierte, mit 6% Divinylbenzol vernetzte Polystyrolperlen herstellen, an denen Liganden verankert waren, die eine Reihe von Metallionen selektiv aus einer wäßrigen Lösung entfernten. Ein wichtiges Ziel unseres Programms war es, Polymere zu entwickeln, die selektiv bestimmte zweiwertige Metallionen wie Cu²⁺ in Gegenwart dreiwertiger Metallionen wie Fe³⁺ – ein in vielen unserer Umwelt entstammenden wäßrigen Lösungen enthaltenes Ion – erkennen. Hier berichten wir über ein neuartiges, hochselektives System, das den bekannten 1,4,7-Triazacyclononan(TACN)-Liganden^[4] enthält und das Cu²⁺-Ionen in Gegenwart von Fe³⁺-, Co²⁺-, Ni²⁺-, Zn²⁺- und Mn²⁺-Ionen selektiv bindet.

Die 4-Vinylbenzyl-substituierten TACN-Liganden **1** und **2** entstanden glatt und in hohen Ausbeuten beim Umsetzen von 4-Vinylbenzylchlorid mit TACN und wurden durch ¹H-NMR-Spektroskopie, FAB-Massenspektrometrie und Elementaranalysen charakterisiert (siehe *Experimentelles*). Die Zn²⁺-Komplexe **3** und **4** wurden aus Zn(NO₃)₂ und **1** bzw. **2** in Methanol erhalten; von **4** wurde die Struktur röntgenographisch bestimmt (Abb. 1).^[5] Wichtige Merkmale dieser Struktur sind die verzerrt



oktaedrische Umgebung des Zn²⁺-Ions und die Koordination durch ein Nitrat-Ion und ein Methanolkörmolekül, die offensichtlich die Bildung eines denkbaren Sandwichkomplexes aus zwei Liganden **2** und einem Zn²⁺-Ion verhindern. Wir nehmen für den Komplex **3** aufgrund analytischer und spektroskopischer Befunde eine ähnliche Struktur wie für **4** an. Auch in Lösung sollten **3** und **4** nach FAB-MS-Ergebnissen als 1:1-Komplexe aus dem TACN-Liganden und Zn²⁺ vorliegen.

Die Copolymerisation von **3** oder **4** mit 80% Divinylbenzol (DVB) und mit AIBN als Initiator lieferte die hochvernetzten, makroporösen Polymere **5** bzw. **6**, die ein 1:DVB- bzw. ein

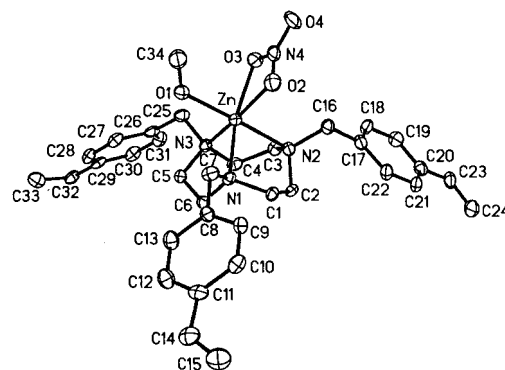
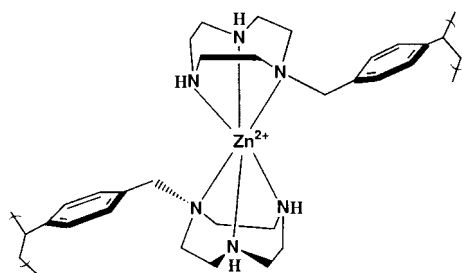


Abb. 1. Struktur von **4** im Kristall (das nichtkoordinierende NO₃⁻-Ion wurde weggelassen). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Zn-N1 2.128(4), Zn-N2 2.227(4), Zn-N3 2.094(4), Zn-O1 2.109(4), Zn-O2 2.150(4), Zn-O3 2.193(4), O2-N4 1.268(6), O3-N4 1.269(6), O4-N4 1.232(6); N1-Zn-N2 82.8(2), N1-Zn-N3 86.9(2), N2-Zn-N3 84.4(2).

[*] Dr. R. H. Fish, Dr. H. Chen, Dr. R. L. Albright, Dr. J. Devenyi
 Lawrence Berkeley National Laboratory, University of California
 Berkeley, CA 94720 (USA)
 Telefax: Int. + 510/486-5401
 E-mail: rhfish@lbl.gov
 Dr. M. M. Olmstead
 Department of Chemistry, University of California
 Davis, CA 95616 (USA)

[**] Die Arbeiten am LBNL wurden von folgenden Einrichtungen unterstützt: Office of Environmental Management, Office of Science and Technology, Office of Technology Systems, U. S. Department of Energy (Efficient Separations and Processing Cross Cutting Program, Vertragsnummer DE-ACO3-76SF00098).

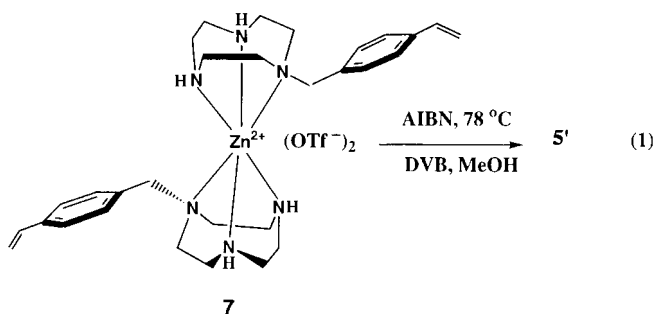
2:DVB-Verhältnis von ca. 1:2.5 bis 1:3.0 und einen Gehalt an dem jeweiligen TACN-Liganden von 1.33 bzw. 1.15 mmol g⁻¹ aufwiesen. Wichtiger aber ist, daß das Verhältnis TACN-Ligand:Zn²⁺ in beiden Polymeren 2:1 betrug, was ein Beleg dafür ist, daß Zn²⁺-Ionen bei der Polymerisation freigesetzt wurden (Zn²⁺-Verlust: bei **5** 43%, bei **6** 50%) und deshalb möglicherweise ein Sandwichkomplex in der Polymermatrix vorliegt (Schema 1). Angemerkt sei auch, daß mit den entsprechenden



Schema 1. Der Zn²⁺-Sandwichkomplex, dessen Bildung bei der Synthese des Polymeren **5** postuliert wird.

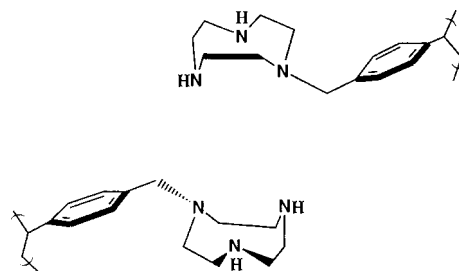
Cu²⁺-Komplexen von **1** und **2** unter ähnlichen Bedingungen wie bei der Synthese von **3** und **4** durchgeführte Polymerisationen nicht erfolgreich waren, was wahrscheinlich am Elektronentransfer vom entstehenden Kohlenstoffradikal auf das Cu²⁺-Ion liegt und dem dadurch ausgelösten Abbruch des Kettenwachstumsschritts der Radikalkettenreaktion.^[2a] Ebenso waren Versuche zur Herstellung eines nichtgeprägten Polymeren aus **1** und Divinylbenzol unter ähnlichen Bedingungen wie bei der Synthese von **3** nicht erfolgreich: Es bildete sich kein für einen Vergleich der Metallionenselektivität mit der von **5** geeignetes polymeres Material. Dies bestätigt die große Bedeutung der prägenden Metallionen für die Kinetik der Polymerisation.^[2a]

Um weitere Belege für die Bildung eines Sandwichkomplexes während der Synthese von **3** und **4** zu finden, stellten wir den monomeren Sandwichkomplex **7** her, den wir ¹H-NMR-spektroskopisch, massenspektrometrisch und elementaranalytisch charakterisierten (siehe *Experimentelles*). Bei dessen Polymerisation zu **5'** (Gehalt an **1** 1.33 mmol g⁻¹) mit DVB unter ähnlichen Bedingungen wie bei den Synthesen von **3** und **4** [Gl. (1)]



war der Verlust an Zn²⁺-Ionen deutlich geringer (<15%) und das 1:Zn²⁺-Verhältnis in der Polymermatrix wie erwartet 2:1. Dieses Ergebnis erhärtet die Vermutung, daß auch in den Polymeren **5** und **6** Sandwichkomplexe aus dem TACN-Liganden und Zn²⁺ vorliegen, die wahrscheinlich aus thermodynamischen Gründen gebildet werden, und es ist unseres Wissens die erste plausible Bestätigung der Bildung von Sandwichkomplexen bei der Polymerisation in Gegenwart von Metallionen als Templaten.^[2]

Die mit Zn²⁺-Ionen geprägten Polymere **5**, **5'** und **6** wurden mit 6 N HCl bei Raumtemperatur umgesetzt, was zu einer leichten und vollständigen Entfernung (>99%) der prägenden Zn²⁺-Ionen führte. Mit diesen entmetallierten Polymeren **8**, **8'** bzw. **9** wurden Selektivitätsstudien durchgeführt, um herauszufinden, ob die Einführung von Metallionen in die räumlich regelmäßig verteilten und in Sandwich-Anordnung vorliegenden TACN-Liganden (Schema 2) stärker durch die Prägung oder durch die thermodynamische Stabilität gesteuert ist.



Schema 2. Postulierte Anordnung der TACN-Liganden in den entmetallierten Polymeren **8** und **8'**.

Experimente, in denen die ursprünglich verwendeten Zn²⁺-Ionen mit den zweiwertigen Metallionen Cu²⁺, Co²⁺, Ni²⁺ und Mn²⁺ bei pH 4.5 um die freien Plätze in den Polymeren **8**, **8'** und **9** konkurrierten, ergaben (Tabelle 1), daß die thermodynamische Stabilität der neu gebildeten [M(„TACN“)₂]²⁺-Komplexe über den Prägeeffekt dominiert. So betrugen die Cu²⁺:Zn²⁺-Selektivitäten bei **8** ca. 157:1, bei **8'** 115:1 und bei **9** 7:1. Die vollständige Selektivitätsreihenfolge für die Polymere **8** und **8'** lautet Mn²⁺ ≤ Ni²⁺ ≤ Zn²⁺ < Co²⁺ < < < Cu²⁺ – für **9** ist nur die Reihenfolge von Zn²⁺ und Co²⁺ vertauscht – was in etwa,

Tabelle 1. Selektivitäten der Polymere **8**, **8'** und **9** für die Ionen Zn²⁺, Cu²⁺, Co²⁺, Ni²⁺ und Mn²⁺ sowie für die Ionen Cu²⁺ und Fe³⁺. Angegeben sind die Konzentrationen (in Gew.-%) und – in Klammern – die auf 1 g Polymer bezogenen Stoffmengen (in μmol) der Metallionen im Polymer nach der Reaktion [a] sowie die relativen Selektivitäten bezüglich ausgewählter Ionenpaare.

	Polymer 8	Polymer 8'	Polymer 9
Cu ²⁺	7.5 (1180)	4.4 (690)	0.77 (121)
Ni ²⁺	0.05 (8.5)	0.03 (5)	0.002 (0.34)
Co ²⁺	1.0 (150)	0.78 (130)	0.002 (0.34)
Mn ²⁺	0.05 (9.0)	0.018 (3)	0.002 (0.36)
Zn ²⁺	0.05 (7.5)	0.04 (6)	0.02 (3)
Cu ²⁺ :Zn ²⁺	157:1	115:1	7:1
Ni ²⁺	0.3 (51)	0.64 (108)	0.01 (1.7)
Co ²⁺	0.7 (120)	0.66 (114)	0.005 (0.85)
Mn ²⁺	0.1 (18)	0.02 (3.6)	0.005 (0.91)
Zn ²⁺	3 (460)	2 (306)	0.09 (13.8)
Zn ²⁺ :Ni ²⁺	9:1	3:1	8:1
Cu ²⁺	1.8 (280)	1.5 (240)	0.03 (4.7)
Fe ³⁺	<0.01 (<1.8)	0.006 (1.0)	0.01 (1.8)
Cu ²⁺ :Fe ³⁺	>44:1	240:1	3:1

[a] Für die ersten beiden Testreihen wurden 6 mg Polymer unter Rühren in 10 mL einer Lösung, die Mn²⁺-, Co²⁺-, Ni²⁺-, Cu²⁺- und Zn²⁺-Ionen bzw. die gleichen Ionen außer Cu²⁺ enthielt (pH 4.5, Konzentration jeder Ionensorte 0.04 M), 18 h bei Raumtemperatur suspendiert. Anschließend wurde das Polymer mit Wasser und Methanol gewaschen und bei Raumtemperatur im Vakuum getrocknet. Die Metallionenkonzentrationen wurden röntgenfluoreszenzspektroskopisch bestimmt. Für die dritte Testreihe wurden 6 mg Polymer unter Rühren in 8 mL einer Lösung, die Fe³⁺- und Cu²⁺-Ionen enthielt (pH 2.0, Konzentration jeder Ionensorte 0.02 M), 18 h bei Raumtemperatur suspendiert. Das weitere Vorgehen war wie bei den ersten beiden Testreihen.

aber nicht exakt, der Irving-Williams-Stabilitätsreihenfolge^[6] entspricht. Interessanterweise ist die Selektivitätsreihenfolge bei Konkurrenzexperimenten mit Zn^{2+} -, Co^{2+} -, Ni^{2+} - und Mn^{2+} -Ionen und den Polymeren **8** und **8'** in Abwesenheit von Cu^{2+} -Ionen $\text{Mn}^{2+} < \text{Ni}^{2+} < \text{Co}^{2+} < < < \text{Zn}^{2+}$ (Tabelle 1). In diesem Fall scheint der Prägeeffekt wichtiger als die Stabilität zu sein, vorausgesetzt die Irving-Williams-Reihenfolge hat für durch Metallionen geprägte Polymere überhaupt eine Bedeutung. Noch wichtiger ist, daß für die Stabilitätskonstanten der $[\text{M}(\text{1})_2]^{2+}$ -Komplexe folgende Reihenfolge gilt: $\text{Co}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Zn}^{2+}$, was die Bedeutung des Prägeeffekts für die Selektivität von **8** und **8'** in Abwesenheit von Cu^{2+} -Ionen weiter stützt.^[4]

Zusätzlich ließen wir Cu^{2+} - und Fe^{3+} -Ionen bei pH 2.0 miteinander konkurrieren, um festzustellen, ob in diesem Fall ein zweiwertiges Metallion einem dreiwertigen vorgezogen wird. Die in Tabelle 1 enthaltenen Daten für die Polymere **8** und **8'** ergeben $\text{Cu}^{2+}:\text{Fe}^{3+}$ -Selektivitäten von $>44:1$ bzw. $240:1$ und Verhältnisse der Gleichgewichtsselektivitätskoeffizienten $K_{\text{Cu}^{2+}}/K_{\text{Fe}^{3+}}$ von 3×10^5 bzw. 7×10^5 , was eine überraschend hohe Selektivität für das zweiwertige Metallion bedeutet. Das Polymer **9** dagegen zeigt eine geringe $\text{Cu}^{2+}:\text{Fe}^{3+}$ -Selektivität von $3:1$ ($K_{\text{Cu}^{2+}}:K_{\text{Fe}^{3+}} = 1.5:1$). Dies könnte besagen, daß ein Parameter für die Metallionenselektivität der Ionenradius des ursprünglich zur Prägung verwendeten Metalls ist (Zn^{2+} 0.69, Cu^{2+} 0.72, Fe^{3+} 0.53 Å). Die Selektivitätsreihenfolge $\text{Cu}^{2+} > > > \text{Fe}^{3+}$ ist den röntgenkristallographisch und IR-spektroskopisch ermittelten Bindungsstärken bekannter $[\text{M}(\text{TACN})_2]^{n+}$ -Komplexe mit $n = 2, 3$ ($\text{Fe}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Fe}^{3+} > \text{Cr}^{3+} > > \text{Ni}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+}$) diametral entgegengesetzt. Es müssen allerdings noch mehr Verbindungen untersucht werden, bevor der Ionenradius als wesentlicher Parameter für die Selektivität eindeutig bewiesen ist.^[7]

Aus den Ergebnissen in Tabelle 1 geht außerdem hervor, daß sich die Polymere **8** und **8'** in den Metallionenselektivitätsreihenfolgen und Metallionenkapazitäten stark ähneln, obwohl sie aus unterschiedlichen Zn^{2+} -Monomeren (**3** bzw. **7**) hergestellt wurden. Wir glauben, daß dies an den in den Polymeren **8** und **8'** räumlich sehr ähnlich verteilten und für die Bildung stabiler Sandwichkomplexe mit Metallionen direkt zur Verfügung stehenden Bindungsstellen liegt, während das Polymer **9** stärker vernetzt ist und damit die Bindungsstellen hydrophober und schlechter zugänglich sind, was zu drastisch reduzierten Selektivitäten und Kapazitäten für die untersuchten Metallionen führt (siehe Tabelle 1).

Unsere hier beschriebenen Ergebnisse lassen sich wie folgt zusammenfassen: 1) Wir haben unter Verwendung von Zn^{2+} -Ionen zur Prägung Polymere synthetisiert, die Sandwichkomplexe von TACN-Derivaten enthalten. 2) Wir konnten zeigen, daß die thermodynamische Komplexstabilität die hohe Selektivität entmetallierter Polymere für Cu^{2+} -Ionen gegenüber Zn^{2+} -, Ni^{2+} -, Co^{2+} - und Mn^{2+} -Ionen bedingt. 3) Wir haben Hinweise darauf gefunden, daß die prägende Wirkung der Zn^{2+} -Ionen wichtig für die Selektivität bei der Einführung zweiwertiger Metallionen (Zn^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} und Co^{2+}) in Abwesenheit von Cu^{2+} -Ionen sein könnte. 4) Auch die beobachtete viel größere Selektivität für Cu^{2+} -Ionen gegenüber Fe^{3+} -Ionen könnte mit einem Zink-Prägeeffekt erklärt werden (die Ionenradien von Zn^{2+} und Cu^{2+} ähneln sich), denn normalerweise können Fe^{3+} -Ionen wegen ihres günstigen Verhältnisses von Ionenladung zu Ionenradius gut mit anderen Metallionen um an Polymeren befindliche Liganden konkurrieren. Künftige Studien werden sich hauptsächlich mit der Anwendungsbreite derartiger Prägungen von Polymeren durch Metallionen befassen, wobei die Verwendung anderer Makrocyclen hoffentlich zu

hohen Metallionenselektivitäten führen wird. Auch werden wir unsere Arbeiten mit dem TACN-Liganden **1** fortführen und versuchen, mit den Metallionen Ag^+ , Hg^{2+} , Cd^{2+} und Pb^{2+} die Bedeutung von Prägeeffekten und thermodynamischen Aspekten für die Selektivität der geprägten Polymere feiner herauszuarbeiten.

Experimentelles

1: Zu einer gerührten Lösung von TACN (0.50 g, 3.87 mmol) in Ethanol (12 mL) wurde auf einmal eine Lösung von LiOH (20 mg, 0.84 mmol) in Wasser (5 mL) gegeben. Die erhaltene trübe Lösung wurde bei 50 °C 2 h gerührt und nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur tropfenweise mit einer Lösung von 4-Vinylbenzylchlorid (118 mg, 0.774 mmol) in Ethanol (1.0 mL) versetzt. Nachdem diese Reaktionsmischung 3 h unter Rückfluß erhitzt worden war, wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde mit 20 mL Wasser verrieben und mit CH_2Cl_2 extrahiert (3×25 mL). Die vereinigten organischen Phasen wurden über Na_2SO_4 getrocknet. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels im Vakuum wurde **1** in ca. 85% Ausbeute erhalten (die Produktreinheit war $^1\text{H-NMR}$ -Spektren zufolge $>90\%$). FAB-MS (*m*-Nitrobenzylalkohol): m/z (%): 246 (100, $[\text{M} + \text{H}]^+$). $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , 25 °C): $\delta = 7.32$ (m, 4H, aromatische Protonen), 6.70 (dd, 1H, Vinyl- $\text{H}_{\beta 1}$), 5.72 (d, 1H, Vinyl- $\text{H}_{\beta 1}$), 5.21 (d, 1H, Vinyl- $\text{H}_{\beta 2}$), 3.69 (s, 2H, Benzyl- CH_2), 2.71 (m, 12H, TACN- CH_2), 2.43 (s, 2H, NH). Elementaranalyse: ber. für $\text{C}_{15}\text{H}_{23}\text{N}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot 0.25\text{CH}_2\text{Cl}_2$ C 60.5, H 9.10, N 13.9; gef. C 61.2, H 8.84, N 14.1.

2: Zu einer gerührten Lösung von TACN (5.0 g, 38.7 mmol) in wasserfreiem Toluol (88 mL) wurde in einem Handschuhkasten zunächst langsam pulverförmiges KOH (6.53 g, 116 mmol) gegeben; anschließend wurde die resultierende Suspension mit 4-Vinylbenzylchlorid (17.7 g, 116 mmol) tropfenweise versetzt. Die Reaktionsmischung wurde auf 80 °C erhitzt und bei dieser Temperatur 8 h gerührt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde sie nochmals mit pulverisiertem KOH (1.1 g) versetzt und weitere 10 h gerührt. Danach wurde die Lösung filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, wobei **2** quantitativ erhalten wurde. FAB-MS (*m*-Nitrobenzylalkohol): m/z (%): 478 (100, $[\text{M} + \text{H}]^+$). $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , 25 °C): $\delta = 7.31$ (m, 4H, aromatische Protonen), 6.69 (dd, 1H, Vinyl- $\text{H}_{\beta 1}$), 5.74 (d, 1H, Vinyl- $\text{H}_{\beta 1}$), 5.24 (d, 1H, Vinyl- $\text{H}_{\beta 2}$), 3.64 (s, 2H, Benzyl- CH_2), 2.88 (s, 4H, TACN- CH_2). Elementaranalyse: ber. für $\text{C}_{33}\text{H}_{39}\text{N}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ C 77.2, H 8.38, N 8.19; gef. C 77.6, H 8.09, N 7.99.

3: Zu einer Lösung von **1** (0.14 g, 0.57 mmol) in MeOH (20 mL) wurde auf einmal eine Lösung von $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.16 g, 0.54 mmol) in MeOH (5 mL) gegeben. Nach 48 h Rühren bei Raumtemperatur wurde filtriert und das Filtrat auf ein Volumen von 6.8 mL eingengt, so daß eine ca. 0.085 M Lösung von **3** erhalten wurde (diese Lösung wurde für die Polymerisationen verwendet). Festes **3** fiel an, wenn man Diethylether in diese Lösung eindiffundieren ließ. FAB-MS (*m*-Nitrobenzylalkohol): m/z (%): 371 (70, $[\text{M} - \text{NO}_3]^+$). $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , 25 °C): $\delta = 7.33$ (m, 4H, aromatische Protonen), 6.70 (dd, 1H, Vinyl- $\text{H}_{\beta 1}$), 5.77 (d, 1H, Vinyl- $\text{H}_{\beta 1}$), 5.28 (d, 1H, Vinyl- $\text{H}_{\beta 2}$), 4.07 (s, 2H, Benzyl- CH_2), 3.22, 2.56 (m, 12H, TACN- CH_2). Elementaranalyse: ber. für $\text{C}_{13}\text{H}_{23}\text{N}_3\text{O}_6\text{Zn} \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ C 41.2, H 5.8, N 15.0, Zn 14.0; gef. C 40.1, H 6.1, N 15.4, Zn 13.6.

4: Zu einer heftig gerührten Suspension von **2** (0.528 g, 1.11 mmol) in MeOH (50 mL) wurde auf einmal eine Lösung von $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.297 g, 1.00 mmol) in MeOH (5 mL) gegeben. Nach 48 h Rühren bei Raumtemperatur wurde filtriert und das Filtrat auf ein Volumen von 15 mL eingengt, so daß eine gesättigte Lösung (ca. 0.066 M) von **4** erhalten wurde (diese Lösung wurde für die Polymerisationen verwendet). Beim Stehenlassen kristallisierte **4** in Form weißlicher Nadeln (80% Ausbeute). FAB-MS (*m*-Nitrobenzylalkohol): m/z (%): 603 (38, $[\text{M} - \text{NO}_3]^+$). $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , 25 °C): $\delta = 7.32$ (m, 4H, aromatische Protonen), 6.69 (dd, 1H, Vinyl- $\text{H}_{\beta 1}$), 5.76 (d, 1H, Vinyl- $\text{H}_{\beta 1}$), 5.29 (d, 1H, Vinyl- $\text{H}_{\beta 2}$), 4.21 (s, 2H, Benzyl- CH_2), 3.17, 2.40 (m, 4H, TACN- CH_2). Elementaranalyse: ber. für $\text{C}_{33}\text{H}_{39}\text{N}_3\text{O}_6\text{Zn} \cdot 4\text{CH}_3\text{OH}$ C 55.9, H 6.9, N 8.8, Zn 8.2; gef. C 55.3, H 5.9, N 8.7, Zn ca. 9.

7: Zu einer Lösung von **1** (0.18 g, 0.74 mmol) in MeOH (30 mL) wurde auf einmal eine Lösung von $\text{Zn}(\text{OTf})_2$ (0.13 g, 0.37 mmol) in MeOH (10 mL) gegeben. Nach 48 h Rühren bei Raumtemperatur wurde filtriert und das Filtrat auf ein Volumen von 11.0 mL eingengt, so daß eine ca. 0.034 M Lösung von **7** erhalten wurde (diese Lösung wurde für die Polymerisationen verwendet). Festes **7** fiel an, wenn die flüchtigen Bestandteile der Lösung im Vakuum entfernt wurden. ESI-MS (Methanol): m/z (%): 703 (8, $[\text{M} - \text{OTf}]^+$). $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , 25 °C): $\delta = 7.29$ (m, 4H, aromatische Protonen), 6.70 (dd, 1H, Vinyl- $\text{H}_{\beta 1}$), 5.77 (d, 1H, Vinyl- $\text{H}_{\beta 1}$), 5.29 (d, 1H, Vinyl- $\text{H}_{\beta 2}$), 4.07 (s, 2H, Benzyl- CH_2), 3.69–2.39 (m, 12H, TACN- CH_2). Elementaranalyse: ber. für $\text{C}_{32}\text{H}_{46}\text{F}_6\text{N}_6\text{O}_6\text{S}_2\text{Zn} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ C 39.9, H 6.0, N 8.7, Zn 6.8; gef. C 40.0, H 5.4, N 8.8, Zn 6.8.

Typische Polymerisation mit dem Monomer **3**: Eine Lösung von **3** (0.085 M), DVB (0.066 M) und AIBN (0.006 M) in 4 mL MeOH in einem 12-mL-Kolben wurde 7 min mit Argon gespült. Danach wurde der Kolben verschlossen, innerhalb einer Stunde auf 78 °C aufgeheizt und bei dieser Temperatur ca. 12 h belassen. Das erhaltene Polymerpulver **5** wurde auf einer Nylonmembran (0.45 µm) gesammelt, mit heißem

Methanol gewaschen, zur Analyse getrocknet, mit 6 N HCl entmetalliert und in dieser Form für die Selektivitätsstudien mit Metallionen verwendet (siehe Tabelle 1). Elementaranalyse: C 61.0, H 7.22, N 8.85, Zn 5.7 (1.33 mmol l pro Gramm Harz).

Eingegangen am 24. Juli,
veränderte Fassung am 23. Oktober 1996 [Z9375]

Stichworte: Imprinting · Molekulare Erkennung · N-Liganden · Polymere

- [1] a) G. Wulff, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 1958; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 1812; b) in *Biomimetic Polymers* (Hrsg.: C. G. Gebelein), Plenum, New York, **1990**, S. 1; c) in *Polymeric Reagents and Catalysts (ACS Symp. Ser. 1986, 308)*, S. 186; d) K. Mosbach, *Trends Biochem. Sci.* **1994**, 19, 19, zit. Lit.; e) K. Shea, *Trends Polym. Sci.* **1994**, 2, 166, zit. Lit.; f) M. J. Whitcombe, M. E. Rodriguez, P. Villar, E. N. Vulfson, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 7105.
- [2] a) A. D. Pomgailo, V. S. Savost'yanov, *Synthesis and Polymerization of Metal-Containing Monomers*, CRC Press, Boca Raton, FL, USA, **1994**, S. 134, zit. Lit.; b) P. K. Dahl, F. H. Arnold, *Macromolecules* **1992**, 25, 7051; c) T. Rosatzin, L. I. Andersson, W. Simon, K. Mosbach, *J. Chem. Soc. Perkin Trans 2* **1991**, 1261; d) S. N. Gupta, D. Neckers, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* **1982**, 20, 1609; e) W. Kuchen, J. Schram, *Angew. Chem.* **1988**, 100, 1757; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, 27, 1695; f) H. Nishide, J. Deguchi, E. Tsuchida, *Chem. Lett.* **1976**, 169; g) H. Nishide, E. Tsuchida, *Makromol. Chem.* **1976**, 177, 2295; h) M. Kato, H. Nishide, E. Tsuchida, T. Sasaki, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* **1981**, 19, 1803; i) M. Biswas, A. Mukherjee, *Adv. Polym. Sci.* **1994**, 115, 89, zit. Lit.
- [3] a) S.-P. Huang, W. Li, K. J. Franz, R. L. Albright, R. H. Fish, *Inorg. Chem.* **1995**, 34, 2813; b) S.-P. Huang, K. J. Franz, M. M. Olmstead, R. H. Fish, *ibid.* **1995**, 34, 2820; c) W. Li, M. Coughlin, R. L. Albright, R. H. Fish, *React. Polym.* **1995**, 28, 89; d) W. Li, M. M. Olmstead, D. Miggins, R. H. Fish, *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 51; e) S.-P. Huang, K. J. Franz, E. H. Arnold, J. Devenyi, R. H. Fish, *Polyhedron* **1996**, 15, 4241; f) R. H. Fish, US Pat. Appl. 1995.
- [4] P. Chaudhuri, K. L. Wieghardt, *Prog. Inorg. Chem.* **1987**, 35, 329, zit. Lit.
- [5] Röntgenstrukturanalyse von **4** ($C_{34}H_{37}N_5O_7Zn$, $M_r = 693.06$): Kristallabmessungen $0.75 \times 0.30 \times 0.22 \text{ mm}^3$, monokline Raumgruppe $P2_1$ mit $a = 9.7340(12)$, $b = 10.726(2)$, $c = 16.1665(13) \text{ Å}$, $\beta = 97.272(8)^\circ$, $Z = 2$, $V = 1674.4(3) \text{ Å}^3$, $\rho = 1.375 \text{ g cm}^{-3}$, $2\theta_{\text{max}} = 114.1^\circ$, $\text{Cu K}\alpha$ -Strahlung, $\lambda = 1.54178 \text{ Å}$, 2θ -Scans, 130 K, 2511 Reflexe, davon 2419 unabhängige. 2419 Reflexe mit $|F| > 2.0\sigma$ wurden in der Verfeinerung verwendet, eine empirische Absorptionskorrektur, die auf F_o - und F_c -Differenzen beruht, wurde mit dem Programm XABS (H. Hope, B. Moezzi, Chemistry Department, University of California, Davis) durchgeführt. $\mu = 1.477 \text{ mm}^{-1}$, max./min. Transmission = 0.76/0.61, Strukturlösung mit Direkten Methoden (SHELXL-93), Volle-Matrix-kleinste-Quadrate-Verfeinerung gegen F^2 mit 429 Parametern. Die Wasserstoffatome wurden lokalisiert oder auf berechneten Lagen eingeführt und mit dem Reitermodell verfeinert. $R = 0.0339$, $wR = 0.0944$, größter Differenzpeak 0.480 e Å^{-3} . – Die kristallographischen Daten (ohne Strukturaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-179-157“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse angefordert werden: The Director, CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ (Telefax: Int. +1223/336033; E-mail: deposit@chemcrs.cam.ac.uk).
- [6] H. Irving, R. J. P. Williams, *J. Chem. Soc.* **1953**, 3192.
- [7] J. C. A. Boeyens, A. G. S. Forbes, R. D. Hancock, K. L. Wieghardt, *Inorg. Chem.* **1985**, 24, 2926.

Asymmetrische Cyclopentanellierung cyclischer Enone mit einem chiralen 1,3-Dipol-Äquivalent**

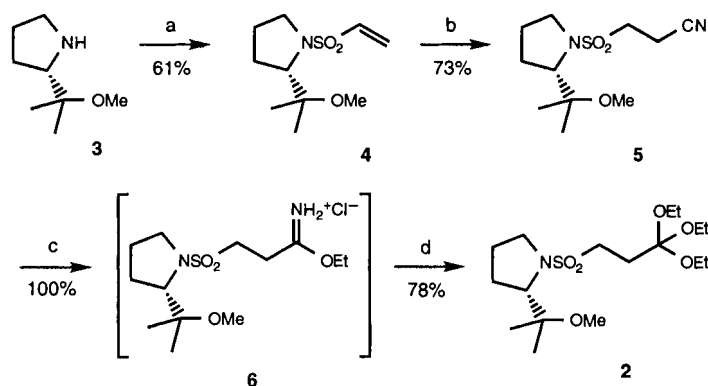
Catherine Huart und Léon Ghosez*

In memoriam Jean-François Cordier

Zur stereoselektiven Synthese fünfgliedriger Carbocyclen wurden und werden zahlreiche bemerkenswerte Strategien entwickelt.^[1] Unter diesen haben Kondensationen von C_3 -Bausteinen mit Olefinen, die einen chiralen Substituenten tragen, viel Aufmerksamkeit erfahren.^[2] Über asymmetrische Cyclopentanellierungen (asymmetrische Cyclisierungen unter Bildung eines anellierten Fünfrings) von olefinischen Substraten mit chiralen C_3 -Bausteinen ist viel seltener berichtet worden.^[3] In einer früheren Arbeit haben wir eine sehr effiziente Methode zur Cyclopentanellierung cyclischer Enone unter Verwendung des leicht erhältlichen Reagens **1** beschrieben.^[4] Die Einfachheit dieser Methode und ihre allgemeine Anwendbarkeit könnten sie so nützlich machen wie die häufig angewendete Robinson-Anellierung. Wir berichten hier über eine ebenso einfache asymmetrische Variante dieser Cyclopentanellierungsmethode, wobei der chirale Sulfonamidorthoester **2** als 1,3-Dipolreagens verwendet wird.



Die Verbindung **2** (blaßgelbes Öl, $[\alpha]_D^{20} = -6.7$ ($c = 1.6$ in Chloroform)) ließ sich glatt nach der in Schema 1 dargestellten



Schema 1. Synthese von enantiomerenreinem **2**: a) $\text{ClSO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ (1 Äquiv.), Et_3N (2 Äquiv.) in Dichlormethan, 0°C , 1 h; b) KCN (2 Äquiv.), NH_4Cl (1.5 Äquiv.) in Wasser, **4** in DMF, 20°C , 14 h; c) **1. 5** und Ethanol (1.5 Äquiv.) in Dichlormethan bei -60°C , gesättigt mit HCl(g) , 5°C , 21 h; **2.** Eindampfen, bis ein farbloser Feststoff zurückbleibt; d) **1.** Rohprodukt **6** in Ethanol/Dichlormethan (1/3), 20°C , 60 h; **2.** Filtration; **3.** Behandeln des Rückstands mit 2 N NaOH(aq.) , 20°C , bis zum Verschwinden der Estercarbonylbande bei $\tilde{\nu} = 1740 \text{ cm}^{-1}$.

[*] Prof. Dr. L. Ghosez, Dr. C. Huart
Laboratoire de chimie organique de synthèse
Université catholique de Louvain
place L. Pasteur 1, B-1348 Louvain-la-Neuve (Belgien)
Telefax: Int. +10/474168
E-mail: ghosez@chor.ucl.ac.be

[**] Diese Arbeit wurde von der Université catholique de Louvain, IRSIA und FNRS (Stipendium für C. H.), vom Ministère de l'Éducation et de la Recherche scientifique (Action concertée Nr. 91/96-145) und vom Fonds de la Recherche fondamentale collective gefördert.