

Der Zugang zu **2** als ein hinreichend stabiles, aber immer noch reaktives Carboran öffnet die Tür zu interessanten Folgereaktionen. Die einfache Synthese von **7** zeigt, daß **2** ein attraktives Reagens zur Darstellung vieler neuer Heteroborane mit zehn Gerüstatomen ist. Dabei ist die räumliche Nähe der beiden Metallzentren nur einer von zahlreichen bemerkenswerten Aspekten.

Experimentelles

1 [14, 15]: Bis(tributylstannyl)ethin (30.32 g/50.0 mmol) wurde zu 10.44 g (100.0 mmol) Diethylborchlorid bei -40°C ohne Lösungsmittel über einen Zeitraum von 30 min gegeben. Bei dieser Temperatur wurde das Reaktionsgemisch weitere 60 min gerührt, und anschließend wurde Verbindung **1** (5.22 g/Reinheit $> 80\%$ (^{11}B -NMR)) bei 10^{-3} Torr in eine Kühlfalle (-196°C) kondensiert. ^1H -NMR (250.1 MHz, 25°C , CDCl_3): $\delta = 0.86$ (t, 8 H, CH_3), 1.10 (q, 12 H, CH_2); ^{11}B NMR (80.3 MHz, 25°C , CDCl_3): $\delta = 72.2$; ^{13}C NMR (62.9 MHz; -30°C , CDCl_3): $\delta = 136.2$ (breit, B–C \equiv), 20.2 (breit, CH_2), 9.4 (CH_3).

2: Eine Lösung von 3.57 g (21.7 mmol) **1** in 5.0 mL „ Et_2BH^+ “ (5.1 mmol Hydrid) wurde für 24 h unter Rückfluß erhitzt. Anschließend wurde die Lösung mit Ethen gesättigt und weitere 2 h gerührt, um alle B–H- in B–Et-Bindungen zu überführen. Nachdem alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt wurden, wurde der Rückstand bei reduziertem Druck destilliert. Danach wurde eine NaBEt_3H -Lösung in Hexan (6.022 M/0.50 mL/3.0 mmol) zum Destillat [0.97 g/ $> 50\%$ **2** (^{11}B -NMR)] gegeben. Nach 10 min wurden wiederum alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt, der Rückstand in Hexan aufgenommen und filtriert; das Filtrat wurde erneut destilliert (Sdp. $79-82^{\circ}\text{C}/10^{-4}$ Torr). Es wurden 0.41 g (1.93 mmol/17.8%) der Verbindung **2** (Reinheit $> 95\%$ (^{11}B -NMR)) erhalten. ^1H -NMR (250.1 MHz, 25°C , CDCl_3): $\delta = 6.14$ (s, 4 H, CH), 0.96 (q, 4 H), 0.48 (q, 4 H, CH_2), 0.67 (t), 1.19 (t, 12 H, CH_3); ^{11}B -NMR (80.3 MHz, 25°C , CDCl_3): $\delta = 0.6$ (2 B), -4.5 (2 B); ^{13}C -NMR (62.9 MHz, -20°C , CDCl_3): $\delta = 120.8$ [breit, $h_{1/2} = 110$ Hz (25°C), CH], 6.4 (breit), 5.0 (breit, CH_2), 12.8, 10.3 (CH_3). EI-MS (70 eV): m/z (%) 212 (100) [M^+], 197 (10) [$\text{M} - \text{Me}$] $^+$, 183 (25) [$\text{M} - \text{Et}$] $^+$, 155 (15) [$\text{M} - \text{Et} - \text{C}_2\text{H}_4$] $^+$.

7: Zu einer Lösung von 0.131 g (0.62 mmol) der Verbindung **2** wurden 0.205 g (0.41 mmol) $[\text{Fe}_2(\text{CO})_9]$ gegeben und die Reaktionslösung wurde 1 h lang zum Rückfluß erhitzt; dabei wechselte die Farbe von grün nach dunkelrot. Danach wurden 3 mL Acetonitril zugegeben und die Lösung auf -20°C gekühlt. Verbindung **7** (dunkelrote Kristalle, Schmp. $> 160^{\circ}\text{C}$ (Zers.)) kristallisierte in beinahe quantitativer Ausbeute. IR (CCl_4 -Lösung): $\nu(\text{CO})$ [cm^{-1}] = 2064 (s), 2019 (vs), 1999 (vs), 1983 (w), 1968 (m). ^1H -NMR (250.1 MHz, 25°C , CDCl_3): $\delta = 2.98$ (s, 4 H, CH), 0.82 (m, 20 H, BEt); ^{11}B -NMR (80.3 MHz, 25°C , CDCl_3): $\delta = -25.4$ [B(1,4)], 5.6 [B(2,3)]; ^{13}C NMR (62.9 MHz, -20°C , CDCl_3): $\delta = 212.4$ (4 CO), 205.1 (2 CO), 37.1 [breit, $h_{1/2} = 26$ Hz (25°C), CH], 7.4 (breit), 1.0 (breit, CH_2), 9.9, 9.7 (CH_3). EI-MS (70 eV): m/z (%) 492 (5) [M^+], 464 (20) [$\text{M} - \text{CO}$] $^+$, 436 (15) [$\text{M} - 2\text{CO}$] $^+$, 408 (35) [$\text{M} - 3\text{CO}$] $^+$, 380 (40) [$\text{M} - 4\text{CO}$] $^+$, 352 (90) [$\text{M} - 5\text{CO}$] $^+$, 324 (70) [$\text{M} - 6\text{CO}$] $^+$, 268 (100) [$\text{M} - \text{Fe}(\text{CO})_3 - 3\text{CO}$] $^+$, 212 (100) [$\text{M} - \text{Fe}_2(\text{CO})_6$] $^+$, 183 (60) [$\text{M} - \text{Fe}_2(\text{CO})_6 - \text{Et}$] $^+$.

Eingegangen am 6. Dezember 1996 [Z 9804]

Stichworte: Bor • Carborane • Eisen

- [1] R. N. Grimes, *Carboranes*, Academic Press, London 1970; b) R. E. Williams, in *Electron Deficient Boron and Carbon Clusters* (Hrsg.: G. A. Olah, K. Wade, R. E. Williams), Wiley, New York, 1991, Kap. 2.
[2] a) T. P. Onak, G. T. F. Wong, *J. Am. Chem. Soc.* 1970, 92, 5226; b) V. R. Miller, R. N. Grimes, *Inorg. Chem.* 1972, 11, 862–865; c) P. Binger, *Tetrahedron Lett.* 1966, 24, 2675–2680; d) P. Binger, *Angew. Chem.* 1968, 80, 288–289; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1968, 7, 286; e) L. Killian, B. Wrackmeyer, *J. Organomet. Chem.* 1977, 132, 213–221; f) H.-O. Berger, H. Nöth, B. Wrackmeyer, *Chem. Ber.* 1979, 112, 2884–2893; g) R. Schlögl, B. Wrackmeyer, *Polyhedron* 1985, 4, 885–892; h) B. Wrackmeyer, G. Kehr, *J. Organomet. Chem.* 1995, 501, 87–93; i) B. Wrackmeyer, A. Glöckle, *Z. Naturforsch. B* 1996, 51, 859–864; j) M. Herberich, U. Berthold, W. Milius, A. Glöckle, B. Wrackmeyer, *Chem. Commun.* 1996, 1219–1220; k) B. Wrackmeyer, G. Kehr, *Polyhedron* 1991, 10, 1497–1506; l) P. L. Timms, *Acc. Chem. Res.* 1973, 6, 118–123; m) G. E. Herberich, B. Hessner, *J. Organomet. Chem.* 1978, 161, C36–C40.
[3] a) T. P. Fehlner, *J. Am. Chem. Soc.* 1977, 99, 8355–8356; b) T. P. Fehlner, *ibid.* 1980, 102, 3424–3430; c) W. Siebert, M. E. M. El-Essawi, *Chem. Ber.* 1979, 112, 1480–1481; d) M. G. L. Mirabelli, L. G. Sneddon, *Organometallics* 1986, 5, 1510–1511.
[4] a) R. Köster, G. Seidel, B. Wrackmeyer, *Angew. Chem.* 1984, 96, 520–521; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1984, 23, 512; b) R. Köster, G. Seidel, B. Wrackmeyer, D. Bläser, R. Boese, M. Bühl, P. von R. Schleyer, *Chem. Ber.* 1991, 124, 2715–2724; c) B. Stübr, T. Jelinek, E. Drdakova, S. Hermanek, J. Plešek, *Polyhedron* 1988, 7, 1106–1107; d) R. Köster, G. Seidel, B. Wrackmeyer, *Angew. Chem.* 1985, 97, 317–318; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1985, 24, 326; e) M. P.

- Brown, A. K. Holliday, G. Way, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1975, 148–151; f) R. Köster, H.-J. Horstschäfer, P. Binger, P. K. Matschei, *Liebigs Ann. Chem.* 1975, 1339–1356.
[5] R. Köster, G. Seidel, B. Wrackmeyer, *Angew. Chem.* 1994, 106, 2380–2382; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1994, 33, 2294–2296.
[6] R. Köster, R. Boese, B. Wrackmeyer, H.-J. Schanz, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1995, 1691–1692.
[7] B. Wrackmeyer, H.-J. Schanz, W. Milius, *Angew. Chem.* 1997, 109, 98–99; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1997, 36, 75–77.
[8] Die Formel „ Et_2BH^+ “ wird zur Vereinfachung verwendet: Tetraethylboran(6) wird für gewöhnlich als Gemisch mit Triethylboran und geringer Mengen anderer Ethyldiborane(6) erhalten und eingesetzt: R. Köster, G. Bruno, P. Binger, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 1961, 644, 1–22.
[9] R. Köster, G. Seidel, F. Lutz, C. Krüger, G. Kehr, B. Wrackmeyer, *Chem. Ber.* 1994, 127, 813–820.
[10] M. Hofmann, P. von R. Schleyer, unveröffentlichte Ergebnisse.
[11] Kristallstrukturanalyse von **7** ($\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{B}_2\text{Fe}_2\text{O}_6$, $M = 491.3$; $F(000) = 504$; Kristallform und -farbe: rotes Prisma ($0.35 \times 0.20 \times 0.17$ mm 3); triklin, $P\bar{1}$; $a = 8.476(2)$, $b = 9.445(2)$, $c = 15.180(2)$ Å; $\alpha = 90.84(2)$, $\beta = 98.33(2)$, $\gamma = 114.58(2)^{\circ}$; $V = 1089.7(4)$ Å 3 ; $Z = 2$; $\mu = 1.362$ mm $^{-1}$; $\rho_{\text{ber.}} = 1.497$ Mg m $^{-3}$; die Daten wurden gesammelt mit einem Siemens-P4-Diffraktometer ($\text{MoK}\alpha$; Graphitmonochromator; $\lambda = 0.71073$ Å; $2.0 < 2\theta < 55^{\circ}$); $T = 296$ K, 6642 Reflexe, 4977 unabhängige Reflexe ($R_{\text{int.}} = 0.0136$), 4150 beobachtete Reflexe [$F > 2.0\sigma(F)$]; Lorentz- und Polarisations-Korrekturen; Absorptionskorrektur (empirisch durch Ψ -Scans), die min./max. Transmissionsfaktoren sind 0.6614/0.8026; Strukturlösung mit direkten Methoden mit anschließender Fourier-Synthese unter Benutzung des SHELXTL-Plus-Programms und Verfeinerung gegen F (Nicht-Wasserstoffatome anisotrop; alle Wasserstoffpositionen wurden berechnet und verfeinert unter Benutzung des „riding model“ mit festen isotropen Temperaturfaktoren). Die Verfeinerung (Volle Matrix, Kleinste Fehlerquadrate) für 272 Parameter konvergierte bei $R/wR = 0.0388/0.0268$. Die max./min. Restelektronendichte betrug $0.44/-0.38$ e Å $^{-3}$. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-100279“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: The Director, CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Telefax: Int. +1223/336-033; E-mail: deposit@chemcrs.cam.ac.uk).
[12] a) A. Zalkin, D. H. Tempelton, T. E. Hopkins, *J. Am. Chem. Soc.* 1965, 87, 3988–3990; b) R. P. Micciche, J. J. Briguglio, L. G. Sneddon, *Organometallics* 1984, 3, 1396–1402; c) H. A. Boyter, Jr., R. G. Swisher, E. Sinn, R. N. Grimes, *Inorg. Chem.* 1985, 24, 3810–3819.
[13] N. N. Greenwood in *Electron Deficient Boron and Carbon Clusters* (Hrsg.: G. A. Olah, K. Wade, R. E. Williams), Wiley, New York, 1991, Kap. 6.
[14] B. Wrackmeyer, H. Nöth, *Chem. Ber.* 1977, 110, 1086–1094.
[15] H. Schulz, G. Gabbert, H. Pritzkow, W. Siebert, *Chem. Ber.* 1993, 126, 1593–1595.

Templatgesteuerte Ringschlußmetathesen: Synthese und Polymerisation ungesättigter Kronenether**

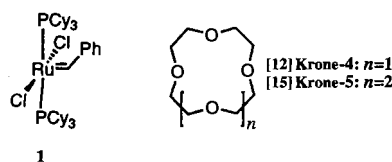
Michael J. Marsella, Heather D. Maynard und Robert H. Grubbs*

Die Cyclisierung von Dienen durch Ringschlußmetathese (RCM, engl. ring-closing metathesis) gehört mittlerweile zu den etablierten Ringschlußverfahren.^[1] Die Anwendungsbreite dieser Reaktion konnte kürzlich durch die Entwicklung des Katalysators **1** (Cy = Cyclohexyl), der eine ganze Reihe funktioneller Gruppen toleriert, deutlich erweitert werden.^[2] Wie andere Ringschlußreaktionen wird auch die RCM zu mittelgroßen Rin-

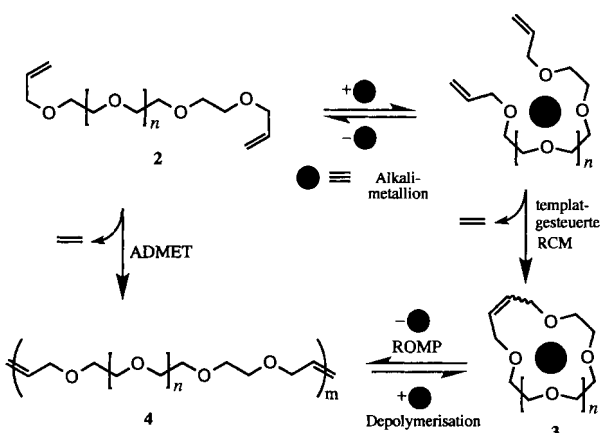
[*] Prof. Dr. R. H. Grubbs, Dr. M. J. Marsella, H. D. Maynard Arnold and Mabel Beckmann Laboratories of Chemical Synthesis Division of Chemistry and Chemical Engineering California Institute of Technology Pasadena, CA 91125 (USA) Telefax: Int. + 818/564-9297 E-mail: rhg@cco.caltech.edu

[**] Diese Arbeit wurde von den National Institutes of Health (NIH) gefördert. MJM dankt den NIH für ein Postdoktorandenstipendium.

gen durch eine Reihe von Faktoren wie die Kinetik des Ringschlusses, die Ringspannung und Konkurrenzreaktionen (hier konkret durch die Möglichkeit der Polymerisation) beeinflusst. Besonders bei der Synthese achtegliedriger Ringe durch RCM hat es sich als günstig erwiesen, die konformative Beweglichkeit des Substrats zu begrenzen.^[3–6] Der leichtere Eintritt der Reaktion beruht in diesem Fall teilweise auf der engen Nachbarschaft der Doppelbindungen, die bislang nur durch strukturelle Gegebenheiten oder Wasserstoffbrückenbindungen erreicht werden konnte.^[3–6] Wir berichten hier über ein neues Verfahren, bei dem offenkettige Diene wie **2** allein durch die Wechselwirkung mit einem Templat in die für einen Ringschluß vorteilhafte Konformation gebracht werden. Ferner werden wir die Wirkung von **1** auf die Metathese-Polymerisation acyclischer Diene



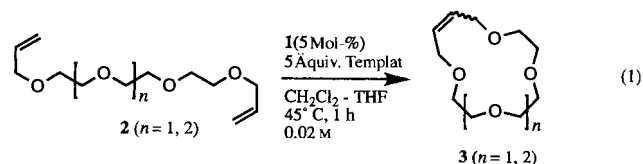
(ADMET, engl. acyclic diene metathesis polymerization), die Ringöffnungsmetathese-Polymerisation (ROMP, engl. ring-opening metathesis polymerization) von **3** und die templatgesteuerte Depolymerisation von **4** unter Rückbildung von **3** (siehe Schema 1) beschreiben.



Schema 1. Templatgesteuerte Metathesereaktionen zwischen **2**, **3** und **4**.

Die Ausbeute an Kronenethern aus offenkettigen Polyethern kann signifikant erhöht werden, wenn ein geeignetes Metallion als Templat zugegen ist und eine Präorganisation des Substrats bewirkt.^[7] Wir erwarteten, daß auch ein Polyether mit terminalen Doppelbindungen bei Zusatz eines komplementären Metallions eine für die RCM günstigere Konformation einnehmen sollte. Wegen ihrer Ähnlichkeit mit den Ionophoren [12]Krone-4 und [15]Krone-5 wurden die Kronenether **3** ($n = 1$ bzw. 2) als Test-Zielverbindungen gewählt. Wie in Schema 1 gezeigt, können bei der Synthese von **3** aus **2** zwei Konkurrenz-Metathesereaktionen auftreten: eine ROMP von **3** und die ADMET-Polymerisation von **2** unter Bildung von **4**. Diese Nebenreaktionen können allerdings durch niedrige Substratkonzentrationen (ca. 0.02 M) unterdrückt werden.^[4] In Gegenwart geeigneter Metallionen-Templats sollte dann bevorzugt **3** gebildet werden.

Die Resultate der Synthesen von **3** ($n = 1, 2$) [Gl (1)] sind in Tabelle 1 zusammengefaßt. Angesichts der starken Komplexbildung von Li^+ durch [12]Krone-4 war zu erwarten, daß die



RCM von **2** ($n = 1$) die höchste Ausbeute an **3** ($n = 1$) liefern sollte, wenn Li^+ als Templat eingesetzt wird. In der Tat wurde das *cis*-Produkt in über 95% Ausbeute erhalten, wenn der Ringschluß in Anwesenheit von LiClO_4 durchgeführt wurde. Die Bildung des 17-gliedrigen Rings **3** ($n = 2$) wurde sowohl durch LiClO_4 als auch durch NaClO_4 erleichtert, beide Ionen können demnach das Dien in eine vorteilhafte Konformation bringen. Tabelle 1 zeigt, daß im allgemeinen die Kationen, mit denen die

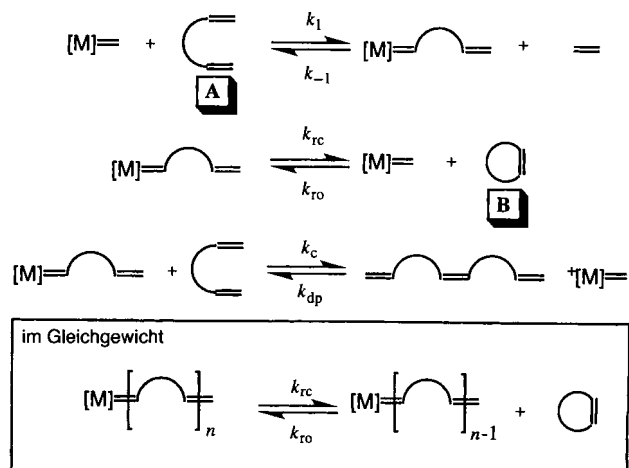
Tabelle 1. Templatgesteuerte Ringschlußmetathese von **2**.

Substrat	Templat	Ausbeute an 3 [%] [a]	<i>cis:trans</i> -Verhältnis [c]
2 ($n = 1$)	–	39	38:62
	LiClO_4	> 95 (85) [b]	100:0
	NaClO_4	42	62:38
	KClO_4	36	36:64
2 ($n = 2$)	–	57	26:74
	LiClO_4	89	61:39
	NaClO_4	90	68:32
	KClO_4	64	25:75

[a] Ausbeute ^1H -NMR-spektroskopisch in der Reaktionsmischung bestimmt. [b] Ausbeute an isoliertem Produkt in Klammern. Reines **3** wurde durch mehrfaches Waschen der Dichlormethan-Lösung mit Wasser zur vollständigen Entfernung des Metallsalzes gewonnen (nicht optimiertes Verfahren). Durch die geringfügige Löslichkeit von **3** in Wasser traten dabei Substanzverluste ein. [c] Das Isomerenverhältnis wurde ^1H -NMR-spektroskopisch durch Vergleich mit unabhängig synthetisierten Proben von *cis*- und *trans*-**2** ($n = 1$) bestimmt.

höchsten Ringausbeuten erhalten wurden, auch die Entstehung des *cis*-Isomers begünstigen. Dieser Trend impliziert, daß das *cis*-Isomer der Makrocyclen **3** eine Konformation einnehmen kann, bei der das Templat-Ion optimal koordiniert wird. Die Ausbeuten an Ringprodukt waren bei Abwesenheit eines Templats viel niedriger.^[8]

Die räumliche Nähe der beiden Doppelbindungen im Dien-Templat-Komplex sollte in einer gesteigerten Reaktionsgeschwindigkeit resultieren. Das wird durch eine einfache kinetische Analyse bestätigt (siehe Schema 2). Da sich die Gleichgewichtskonzentration an Makrocyclen $[\text{B}]_{\text{eq}}$ durch den Quo-



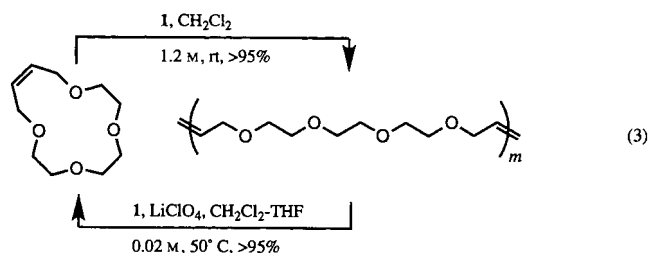
Schema 2. Gleichgewichtsreaktionen zwischen **1**, **2**, **3** und **4**.

tienten der Geschwindigkeitskonstanten des Ringschlusses k_{rc} und der Ringöffnung k_{ro} ausdrücken läßt, liefert Gleichung (2) eine direkte Beziehung zwischen diesen beiden Prozessen. Setzt man in Gleichung (2) die Ausbeuten an **3** aus Tabelle 1 und die Ausgangskonzentration $[A]_0$ an Dien (0.02 M) ein, erhält man für die templatgesteuerten Reaktionen tatsächlich ein größeres Verhältnis k_{rc}/k_{ro} . Die wahrscheinlichste Erklärung dafür, daß bei den nicht katalysierten Reaktionen die Ausbeute an **3** ($n = 2$, 57%) höher ist als die an **3** ($n = 1$, 39%) ist die verringerte Ringspannung des größeren Makrocyclus und der größere Quotient k_{rc}/k_{ro} von **3** ($n = 2$).^[4, 6, 9]

$$\text{Ausbeute [\%]} = ([B]_{\text{eq}}/[A]_0) \times 100 = (k_{rc}/k_{ro}[A]_0) \times 100 \quad (2)$$

Wir haben auch die ADMET von **2**, die ROMP von **3** und die templatgesteuerte Depolymerisation von **4** untersucht (Schema 1). Da beide Polymerisationen zu **4** führen sollten, konnten auf diesem Weg die Stärken und Grenzen der beiden Reaktionswege evaluiert werden. Unterwirft man **2** ($n = 1$) den Standardbedingungen der ADMET (5 Mol-% **1**, kein Lösungsmittel, 15 mTorr) bei 50 °C, so erhält man ein Polymer relativ geringer Molekülmasse ($M_n = 11\,200$, Polydispersionsindex (PDI) = 3.4 bezogen auf Polystyrol-Standards) und mit einem *cis:trans*-Verhältnis von ca. 1:6.3. Als Nebenprodukte entstanden auch Vinylether, die durch die Isomerisierung der Allylendgruppen von **2** gebildet wurden und darauf hindeuten, daß ein Abbau des Katalysators zu Rutheniumhydrid stattgefunden haben könnte.^[10] Diese Isomerisierung stört die ADMET-Polymerisation von **2**, da das aktive Rutheniumcarben mit dem Vinylether zu Produkten reagieren kann, die keine Olefinmetathesen mehr eingehen. Die durch **1** initiierte Ringöffnung von **3** ($n = 1$) verlief jedoch glatt in mehr als 95% Ausbeute zu **4**. Gelpermeationschromatographie (GPC) und ¹H-NMR-spektroskopische Analysen des durch ROMP entstandenen Polymers **4** liefern folgende Daten: $M_n = 65\,900$, PDI = 1.96 (bezogen auf Polystyrol-Standards) und ein *cis:trans*-Verhältnis von ca. 1:3.7.

Ein Hauptmerkmal von Olefinmetathesen ist, daß – anders als bei anderen CC-Verknüpfungsreaktionen – Bildung und Bruch der CC-Doppelbindung reversibel verlaufen. Daher wird die Produktverteilung thermodynamisch kontrolliert. Angewendet auf die templatgesteuerte RCM bedeutet dies, daß unproduktive CC-Kupplungen (d.h. „Fehler“, die nicht zum gewünschten Produkt führen), „korrigiert“ werden können, sofern der Templateffekt einen signifikanten Beitrag zur Triebkraft der Reaktion leistet. Bringt man verdünnte Lösungen von Polymeren, die durch Ringöffnungspolymerisationsmetathese erhalten wurden, mit einem Metathese-Katalysator zusammen, wird eine Gleichgewichtskonzentration an cyclischen Monomeren zurückgebildet.^[9] Wir versuchten, diesen Prozeß auszunutzen und untersuchten die Reaktion zwischen **4** und dem Katalysator **1** in Gegenwart und in Abwesenheit von Li⁺-Ionen. Wir erwarteten, daß die templatgesteuerte Depolymerisation von **4** zum Makrocyclus **3** ($n = 1$), der Abbau von **4** ohne Templat jedoch zu einer komplexen Mischung von Makrocyclen unterschiedlicher Ringgrößen sowie offenkettiger Oligomere führen sollte. Der Abbau von **4** in Gegenwart von LiClO₄ unter den Bedingungen der Reaktion von **2** zu **3** lieferte in einer nahezu quantitativen Umwandlung das *cis*-Isomer von **3** ($n = 1$) [Gl. (3)]. Ohne Li⁺-Ionen wurden 20% einer Mischung der *cis*- und *trans*-Isomere von **3** ($n = 1$) erhalten, der Rest war ein niedermolekulares Polymer ($M_n \approx 9\,600$). Dieses Resultat illustriert die Aussage, daß „fehlerhafte Produkte“, also z.B. ADMET-Dimere, die beim templatgesteuerten Ringschluß von **2** erzeugt wurden, im Prinzip auf diesem Weg zu **3** umgewandelt werden können.



In dieser Arbeit haben wir die Nützlichkeit templatgesteuerter Ringschlußmetathesen (RCMs) für den Aufbau von Kronenethern wie **3** demonstriert. Das Verfahren eignet sich zur Synthese von **3** ($n = 1$) in nahezu quantitativer Ausbeute ausgehend sowohl von **2** wie auch von **4** (unter Depolymerisation). Ein Parameter, der maßgeblichen Einfluß auf die relative Geschwindigkeit der RCM hat, ist der Abstand der beiden Doppelbindungen. Der Ringschluß kann daher durch nicht-kovalente Wechselwirkungen, die das Substrat in eine günstige Konformation bringen, beschleunigt werden. Templatgesteuerte Ringschlußmetathesen haben ein großes Potential für die Synthese anderer supramolekularer Wirt-Gast-Strukturen, in denen der Wirt oder der Gast als Templat für den korrespondierenden Partner, das acyclische Dien, fungieren.^[11]

Experimentelles

Typische Vorschrift für templatgesteuerte Ringschlußmetathesen: Synthese von **3** ($n = 1$) mit LiClO₄: Der Katalysator **1** (18 mg, 22 µmol) und LiClO₄ (230 mg, 2.2 mmol) wurden in 2.0 mL THF gerührt, bis das Perchlorat gelöst war. Dann wurden 20.0 mL CH₂Cl₂ zugesetzt und die Mischung in einem Ölbad bei 50 °C gerührt. Mit einer Spritze wurden anschließend 100 mg (434 µmol) **2** ($n = 1$) zugegeben und 1 h bei der gleichen Temperatur weitergerührt. Der Kolbeninhalt wurde der Luft ausgesetzt, und ca. 50 µL Ethylvinylether wurden zugesetzt. Schließlich wurde das Lösungsmittel bei vermindertem Druck abgezogen und der Rückstand ¹H-NMR-spektroskopisch untersucht, um Ausbeute und *cis:trans*-Verhältnis von **3** ($n = 1$) zu bestimmen. Die Gewinnung reinen, perchloratfreien Produkts erforderte eine Chromatographie des Rohprodukts mit EtOAc und dreimaliges Waschen etherischer Lösungen von **3** ($n = 1$) mit Wasser. Die etherischen Lösungen wurden mit möglichst wenig Na₂SO₄ getrocknet und einer zweiten Chromatographie (mit Et₂O) unterworfen; dabei wurde reines **3** ($n = 1$) erhalten (85% Ausbeute).

Polymerisation von *cis*-**3** ($n = 1$): Eine Lösung von 5.54 µmol **1** in 0.46 mL CH₂Cl₂ wurde zu *cis*-**3** ($n = 1$, 554 µmol) gegeben. Die Mischung wurde bei Raumtemperatur 4.5 h heftig gerührt. Die Polymerisation wurde dann durch Zugabe von ca. 0.1 mL Ethylvinylether gestoppt. Das ¹H-NMR-Spektrum des Rohprodukts zeigte eine Umsetzung von über 95% an. Das Polymer wurde mit Hexane ausgefällt, zentrifugiert, isoliert und im Vakuum getrocknet (94% Ausbeute). Spuren von Verunreinigungen im Katalysator können sich störend auf die Polymerisation auswirken und durch vielfaches Waschen mit Aceton entfernt werden.^[12] Bestimmung der relativen Molekülmasse (gegen Polystyrol-Standards): $M_n = 65\,900 \text{ g mol}^{-1}$, $M_w = 129\,200 \text{ g mol}^{-1}$, PDI = 1.96

Typische Vorschrift für die Depolymerisation von **4** in Gegenwart von LiClO₄: Eine Lösung von 371 µmol **4**, 1860 µmol LiClO₄ und 18.6 µmol **1** in CH₂Cl₂/THF (0.02 M, CH₂Cl₂/THF = 10:1) wurde bei 45 °C 75 min gerührt. Die Reaktion wurde durch die Zugabe von ca. 0.1 mL Ethylvinylether beendet und die Mischung bei vermindertem Druck eingengt. ¹H-NMR-Spektren und GPC des Rohprodukts zeigten eine weitgehende Umwandlung des Polymers in den Makrocyclus *cis*-**3** ($n = 1$) an. Der Rückstand wurde in CH₂Cl₂ gelöst und mehrere Male mit deionisiertem Wasser gewaschen. Die organische Phase wurde im Vakuum eingengt und durch Säulenchromatographie an Kieselgel (EtOAc) gereinigt; Ausbeute an *cis*-**3** ($n = 1$): 83%.

Eingegangen am 18. November 1996 [Z 9787]

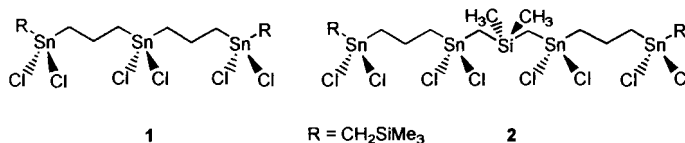
Stichworte: Cyclisierungen · Kronenverbindungen · Metathese · Templatgesteuerte Reaktionen · Übergangsmetallkatalyse

- [1] Übersicht über Ringschlußreaktionen: G. Illuminati, L. Mandolini, *Acc. Chem. Res.* **1981**, *14*, 95. Kürzlich erschienene Übersichtsartikel und Beispiele für die RCM siehe b) R. H. Grubbs, S. J. Miller, G. C. Fu, *Acc. Chem. Res.* **1995**, *28*, 446; c) H.-G. Schmalz, *Angew. Chem.* **1995**, *97*, 1981; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1833; d) Z. Yang, Y. He, D. Vourloumis, H. Vallberg, K. C. Nicolaou, *ibid.* **1997**, *109*, 170 bzw. **1997**, *36*, 166; e) A. Fürstner, N. Kindler, *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 7005.

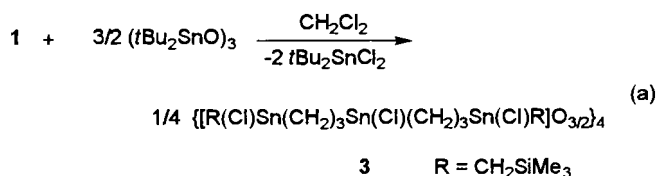
- [2] P. Schwab, R. H. Grubbs, J. W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 100.

- [3] Für Beispiele von RCMs mit Wasserstoffbrückenbindungen siehe a) S. J. Miller, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 5855; b) T. D. Clark, M. R. Ghadiri, *ibid.* **1995**, *117*, 12364; c) S. J. Miller, H. E. Blackwell, R. H. Grubbs, *ibid.* **1996**, *118*, 9606.
- [4] Für Beispiele von RCMs konformativ gehinderter Diene siehe S. J. Miller, S. H. Kim, Z. R. Chen, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 2108.
- [5] M. D. E. Forbes, J. T. Patton, T. L. Myers, H. D. Maynard, D. W. Smith, G. R. Shultz, K. B. Wagener, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 10978.
- [6] Für Beispiele von RCMs ohne konformative Einschränkungen siehe A. Fürstner, K. Langemann, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 3942.
- [7] *Crown Ethers and Analogs* (Hrsg.: S. Patai, Z. Rappoport), Wiley, New York, **1989**.
- [8] Zur Darstellung von **3** ($n = 2$) in Abwesenheit von Templaten siehe B. König, C. Horn, *Synlett*, **1996**, 1013.
- [9] a) K. J. Ivin, *Olefin Metathesis*; Academic Press, London, **1997**; b) Z. R. Chen, J. P. Clavier, R. H. Grubbs, J. A. Kornfield, *Macromolecules* **1995**, *28*, 2147.
- [10] Frühere Versuche zur templatgesteuerten Ringschlußmetathese von **2** ($n = 1$) in CH_2Cl_2 -MeOH ergaben nicht **3** ($n = 1$), sondern führten hauptsächlich zu dem Isomerisierungsprodukt, das auch bei ADMET-Polymerisation von **2** ($n = 1$) beobachtet wurde; C. Fraser, R. H. Grubbs, unveröffentlichte Resultate.
- [11] Das RCM-Verfahren wurde schon zur Synthese anderer supramolekularer Systeme in guten Ausbeuten eingesetzt; B. Mohr, M. Weck, J.-P. Sauvage, R. H. Grubbs, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, Nr. 12; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, Nr. 12.

Seit einiger Zeit arbeiten wir an einer Verknüpfung von dimeren Leiteinheiten des Typs **A**. Wir konnten zeigen,^[1,2] daß bei der Reaktion von 1,3-Bis[(trimethylsilylmethyl)dichlorstannyl]propan $[\text{Me}_3\text{SiCH}_2(\text{Cl})_2\text{SnCH}_2]_2\text{CH}_2$ mit Di-*tert*-butylzinn-oxid ($t\text{Bu}_2\text{SnO}$)₃ die trimethylenverbrückte Doppelleiterstruktur des Typs **B** gebildet wird. Damit stellte sich für uns die Frage, ob ausgehend von den Tri- und Tetrazinnverbindungen **1** bzw. **2** der Aufbau säulenförmiger Drei- bzw. Vierfachleiterstrukturen gelingt.



Die Umsetzung von **1** mit ($t\text{Bu}_2\text{SnO}$)₃ führt gemäß Gleichung (a) in quantitativer Ausbeute zu kristallinem **3**. Die Kristallstrukturanalyse^[13] von **3** zeigt eine dreifache Leiterstruktur (Abb. 1), in der drei annähernd planare $\text{Sn}_4\text{Cl}_4\text{O}_2$ -Schichten

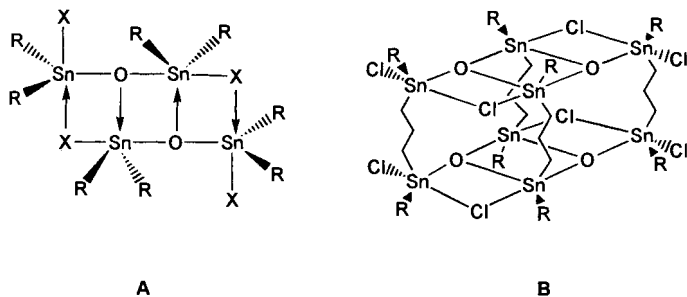


Trimethylenverbrückte Tri- und Tetrazinnverbindungen – Bausteine für ungewöhnliche Doppel- und Dreifach-Leiterstrukturen**

Michael Mehring, Markus Schürmann, Hans Reuter, Dainis Dakternieks und Klaus Jurkschat*

Professor Adolf Zschunke zum 60. Geburtstag gewidmet

Die kontrollierte Hydrolyse von Diorganozinndichloriden führt im allgemeinen zu dimeren Tetraorganodistannoxanen ($\text{R}_2\text{XSnOSnXR}_2$) ($\text{X} = \text{Cl}, \text{OH}$) des Typs **A**. Diese Verbindun-



gen sind sowohl aufgrund ihres interessanten Strukturprinzips^[1–5a] als auch ihrer Anwendungen als Katalysatoren in der Organischen Chemie^[6–11] von großem Interesse. Das charakteristische Strukturmerkmal dieser Verbindungsklasse ist eine planare $\text{Sn}_4\text{X}_4\text{O}_2$ -Schicht mit einem zentrosymmetrischen Sn_2O_2 -Ring. Ein solcher Aufbau wird als „Leiterstruktur“ bezeichnet und ist ein häufig anzutreffendes Strukturkonzept.^[15]

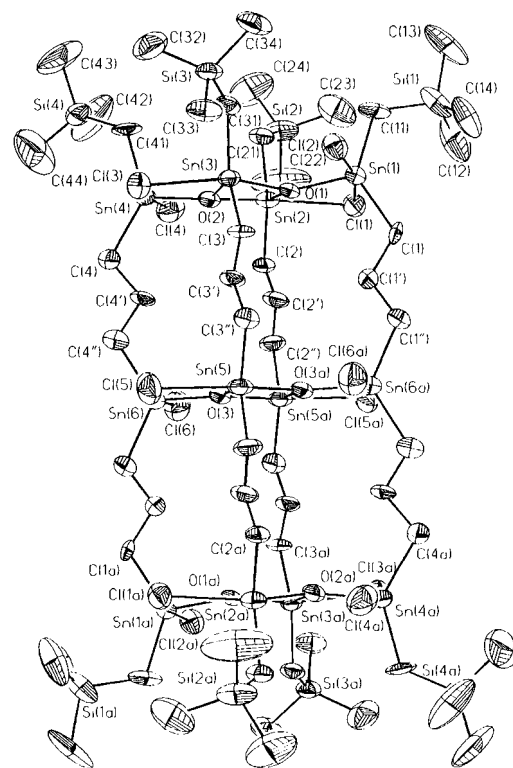


Abb. 1. Struktur von **3** im Kristall (SHELXTL-Plus, thermische Ellipsoide für 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: $\text{Sn}-\text{Cl}_{\text{terminal}}$ 2.428(5)–2.434(6), $\text{Sn}-\text{Cl}_{\text{verbrückend}}$ 2.616(5)–2.783(6), $\text{Sn}-\text{O}_{\text{aqu}}$ 2.003(11)–2.032(11), $\text{Sn}-\text{O}_{\text{ax}}$ 2.127(11)–2.155(11); $\text{O}_{\text{ax}}-\text{Sn}-\text{Cl}_{\text{ax}}$ 150.2(3)–151.8(3), $\text{Cl}_{\text{ax}}-\text{Sn}-\text{Cl}_{\text{ax}}$ 164.9(2)–166.1(2), Sn_2O_2 -Ringe: $\text{O}-\text{Sn}-\text{O}$ 73.2(4)–73.8(4), $\text{Sn}-\text{O}-\text{Sn}$ 105.6(5)–106.3(5), Sn_2ClO -Ringe: $\text{Sn}-\text{O}-\text{Sn}$ 122.6(5)–130.6(6), $\text{Sn}-\text{Cl}-\text{Sn}$ 81.53(14)–83.7(2), $\text{O}-\text{Sn}-\text{Cl}$ 74.8(3)–78.1(3), $\text{C}-\text{Sn}(1,2,3,4)-\text{C}$ 130.8(7)–136.4(6), $\text{C}-\text{Sn}(5,6)-\text{C}$ 122.3(7)–123.7(7).

[*] Prof. Dr. K. Jurkschat, Dipl.-Chem. M. Mehring, Dr. M. Schürmann
Lehrstuhl für Anorganische Chemie II der Universität
Otto-Hahn-Straße 6, D-44227 Dortmund
E-mail: kjur@platon.chemie.uni-dortmund.de

Prof. Dr. H. Reuter
Institut für Anorganische Chemie der Universität Osnabrück
Prof. Dr. D. Dakternieks
Deakin University, Department of Chemistry
Geelong, Vic. 3217 (Australien)

[**] Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die finanzielle Unterstützung.