

**Polymere für die 193-nm-Mikrolithographie:
regioreguläre 2-Alkoxy carbonylnortricyclen-Polymeren durch kontrollierte
Cyclopolymerisation von sperrigen
Norbornadiencarbonsäureestern****

Q. Jason Niu und Jean M. J. Fréchet*

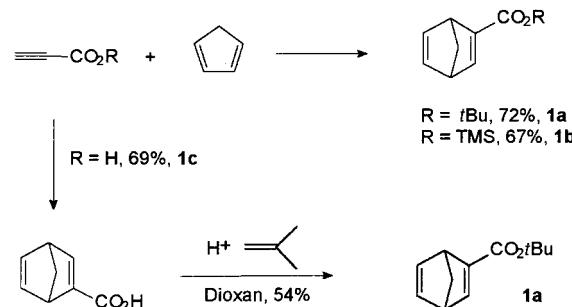
Da die Miniaturisierung von mikroelektronischen Bauteilen sehr schnelle Fortschritte macht, müssen neue abbildbare und ätzbeständige polymere Materialien zur Verwendung in der 193-nm-Mikrolithographie entwickelt werden. Die Forschung konzentriert sich derzeit auf alicyclische Polymere mit Adamantan- oder Norbornan-Wiederholungseinheiten, da solche starren Einheiten eine gute Trockenätzbeständigkeit haben.^[1,2] Das Fehlen konjugierter Doppelbindungen in diesen alicyclischen Bausteinen ist ebenfalls eine vorteilhafte Eigenschaft, denn die Polymere müssen bei 193 nm transparent sein. Wir berichten hier über die erste Synthese von regioregulären, nicht vernetzten Poly(2-alkoxy carbonylnortricyclen), die für die 193-nm-Mikrolithographie verwendet werden können.

In den frühen achtziger Jahren haben wir eine neuartige Familie chemisch verstärkter Resiste für die Mikrolithographie mit UV-Licht der Wellenlängen 248 und 254 nm beschrieben.^[3] Diese Resiste werden seit mehr als einem Jahrzehnt kommerziell verwendet. Ihre Wirkungsweise beruht auf der säurekatalysierten Abspaltung der Schutzgruppen des Polymers, wodurch das Endprodukt in wäßriger Base löslich wird. Die Chemie dieser Resiste ist heute gut verstanden, und vor kurzem ist eine Übersicht erschienen.^[4]

Frühe Arbeiten von Graham et al. beschreiben die Radikalpolymerisation von 2-Ethoxycarbonylbicyclo[2.2.1]-2,5-heptadien zu einem uneinheitlichen Gemisch aus Produkten, die mehrere Nortricyclen-Wiederholungseinheiten sowie einige ungesättigte Einheiten vom Norbornentyp enthalten.^[5] Wegen einer konkurrenden Polymerisation unter Beteiligung der C5-C6-Doppelbindung konnte ein hoher Umsatz nicht ohne Gelieren des Polymers erreicht werden. Um dieses Problem zu lösen sowie die hohe Reaktivität der C2-C3-Doppelbindung gegenüber der Radikalpolymerisation zu erhalten und gleichzeitig eine für ein bildgebendes Verfahren nützliche funktionelle Gruppe in die Seitenkette des Polymers einzuführen, haben wir eine größere Estergruppe in 2-Stellung eingeführt. Durch den so vergrößerten sterischen Anspruch des Monomers wird die intermolekulare Addition an der sterisch gehinderten 2-Position verhindert und die intramolekulare Cyclopropanierung der benachbarten C5-C6-Doppelbindung begünstigt. So tritt bei Monomeren wie 2-*tert*-Butoxycarbonylbicyclo[2.2.1]-2,5-heptadien **1a** und 2-Tri-

methylsiloxycarbonylbicyclo[2.2.1]-2,5-heptadien **1b**, die sperrige Estergruppen enthalten, statt der üblichen Vinyladdition eine Ringschlußcopolymersierung^[6] ein.

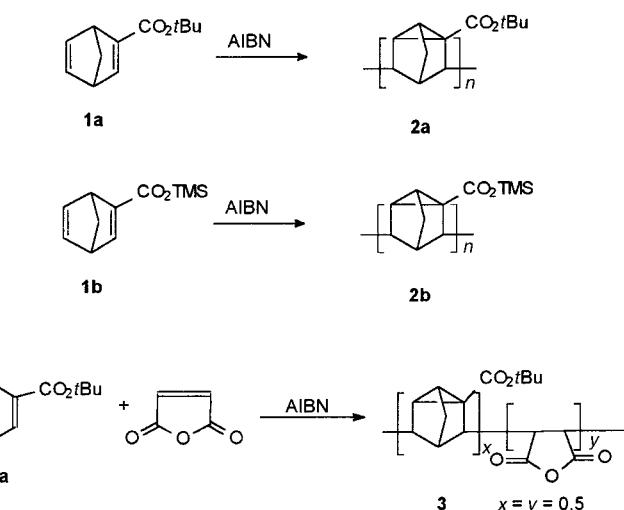
Die voluminösen Monomere **1a** und **1b**, die zur Herstellung der regioregulären Polynortricyclene verwendet wurden, wurden in guter Ausbeute durch Diels-Alder-Addition von Propinsäureestern an Cyclopentadien erhalten (Schema 1).



Schema 1. Synthese von **1a** und **1b**.

Außerdem gelang die Umwandlung des Addukts aus Propinsäure und Cyclopentadien in den gewünschten Dien-carbonsäure-*tert*-butylester durch säurekatalysierte Verestierung mit 2-Methylpropen. Das Monomer **1a** konnte einfach durch Flash-Chromatographie, das Monomer **1b** durch Vakuumdestillation gereinigt werden. Diese 2-substituierten Bicyclo[2.2.1]-2,5-heptadiene sind farblose Öle. Sie polymerisieren langsam bei längerem Stehen bei Raumtemperatur, können aber als 10–25proz. Lösung in Dichlormethan bei –20 °C unter Stickstoff mehrere Monate gelagert werden. In Gegenwart von Sauerstoff neigen die Monomere sogar bei niedriger Temperatur zur Polymerisation.

Wie in Schema 2 gezeigt, wurden **1a** und **1b** unter Verwendung von 0,5–2 % Azoisobutyronitril (AIBN) als Radikalstarter 20 Stunden in Benzol bei 65 °C cyclopolymerisiert. Bei dieser Polymerisation ist eine relativ große Menge an AIBN (z. B. 2 Mol-%) günstig, da bildgebende Anwendungen im allgemeinen Materialien mit mäßigem mittlerem Molekulargewicht M_n erfordern.^[5]



Schema 2. Cyclopolymerisation von **1a** und **1b**.

[*] Prof. J. M. J. Fréchet, Dr. Q. J. Niu

Department of Chemistry, University of California at Berkeley
Berkeley, CA 94720-1460 (USA)
Telefax: Int. +510/643-3079
E-mail: frechet@cchem.berkeley.edu

[**] Diese Arbeit wurde vom Office of Naval Research gefördert. Die Autoren danken Dr. R. Meagley (University of California at Berkeley) und Dr. R. Allen (IBM, Almaden Research Laboratory, San Jose, CA) für ihre Hilfe bei den Bildgebungsexperimenten, die im IBM Almaden Research Laboratory, durchgeführt wurden.

Das erhaltene Polymer **2a** wurde in Methanol gefällt, während für die Fällung von **2b** Acetonitril verwendet wurde, um den vollständigen Verlust der Trimethylsilyl(TMS)-Schutzgruppen zu verhindern. Alle Polynortricyclene, die in 56–75% Ausbeute nach Fällung und Trocknen erhalten wurden (Tabelle 1), konnten in den meisten organischen

Tabelle 1. Cyclopolymerisation der Monomere (M) **1a** und **1b** mit AIBN (Initiator, I) als Radikalstarter.

T [°C]	[M] [Gew.-%]	[I] [Mol-%]	M _n	M _w	Ausb. [%]
65	33 (1a)	2	15 400	29 100	56
65	50 (1a)	2	26 900	59 100	71
65	50 (1a)	0.5	44 100	153 500	66
75	50 (1a)	2	35 000	107 800	75
5	100 (1a) ^[a]	0	37 200	83 800	37
65	50 (1a) ^[b]	2	43 500	172 200	74
65	50 (1b)	2	20 700	40 800	67
65	50 (1b)	2	19 500	33 700	65

[a] Spontane Polymerisation. [b] Polymerisation in 2-Methylpropanol.

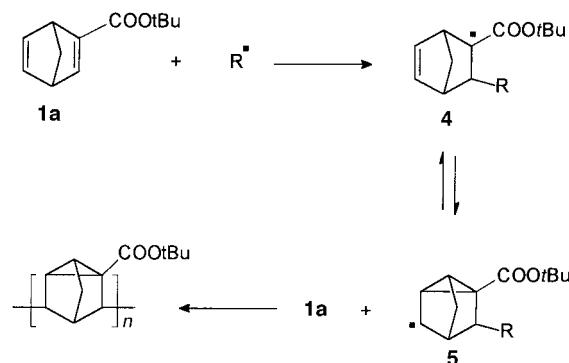
Lösungsmitteln wie THF, Benzol, Aceton, Chloroform, Dichlormethan und Cyclohexan leicht wieder gelöst werden. Dies zeigt, daß keine Vernetzung vorliegt. In Tabelle 1 sind außerdem die Ergebnisse einer spontanen Polymerisation aufgeführt, die bei einer Monomerprobe auftrat, die über einen langen Zeitraum in Gegenwart von Sauerstoff im Kühlschrank gelagert worden war. Offensichtlich führt diese spontane Polymerisation nur zu einer geringen Ausbeute an Polymer (37 %), aber das erhaltene Produkt ist ebenfalls nicht vernetzt. Die Ergebnisse von GPC-Analysen in THF sind ebenfalls in Tabelle 1 angegeben. Die Polydispersitäten dieser Materialien liegen in dem für eine Radikalpolymerisation erwarteten Bereich.

Das FT-IR-Spektrum von **2a** weist eine für Carbonsäureester charakteristische Bande bei 1750 cm⁻¹ auf. Die C-C-Doppelbindungsbanden des Monomers (1605 und 1560 cm⁻¹) treten nicht mehr auf. In den ¹H-NMR- und ¹³C-NMR-Spektren liegen die jeweiligen Vinylsignale nach der Polymerisation nicht mehr vor, und in den ¹H-NMR-Spektren treten neue Signale bei 1–2 ppm auf, die dem gesättigten Polymergerüst zuzuordnen sind. Das ¹³C-NMR-Spektrum von **2a** weist außerdem eine für Cyclopropylkohlenstoffatome typische chemische Verschiebung von 21.4 ppm (in CDCl₃) auf, was ein weiterer Beleg für die Nortricyclenstruktur ist. Im Fall von **2b** tritt das Signal des Cyclopropylkohlenstoffatoms bei 22.9 ppm (in [D₆]Pyridin) auf.

Eine differenzkalorimetrische Analyse (differential scanning calorimetry, DSC) des Nortricyclenpolymers **2a** weist unterhalb der Temperatur der Polymerzerersetzung keinen Glasübergang auf. Laut thermogravimetrischer Analyse (TGA) findet bei diesem Polymer ein großer Gewichtsverlust unterhalb von 240 °C statt, der der Abspaltung der thermisch labilen *tert*-Butylestergruppen entspricht. Diese thermische Eliminierung ist der Schlüssel für die Anwendung von **2a** in einem chemisch verstärkten Resistensystem.^[3, 4, 7] Auch die *tert*-Alkyl-, Allyl- oder Benzylester von Poly(4-vinylbenzoësäure), die als positive/negative Hochtemperaturresist für die 248- oder 254-nm-Mikrolithographie verwendet wurden,^[8] werden bei dieser Temperatur gespalten. Die TGA von **2a** ergab

zudem, daß bei etwa 380 °C ein weiterer, plötzlicher Gewichtsverlust von ca. 7 % auftritt. Er entspricht der Retro-Diels-Alder-Reaktion des Polymers zum Carben und dem Bruch der Brücke im Polymergerüst. Risse und Mehler haben dieses Phänomen bei der TGA von Poly(norbornen) ebenfalls beobachtet.^[9] Die TGA-Spur von **2b** zeigt, daß dieses Polymer bis 300 °C stabil ist und sich oberhalb dieser Temperatur langsam zersetzt.

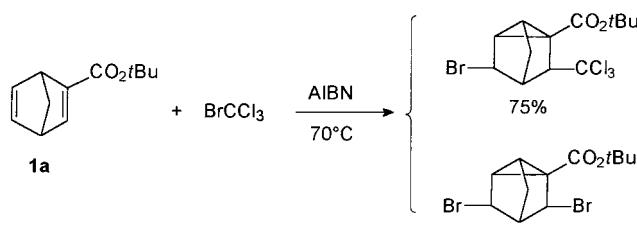
Bicyclo[2.2.1]-2,5-heptadien, eine Modellverbindung für die Monomere **1a** und **1b**, reagiert mit verschiedenen Verbindungen zu Nortricyclenprodukten. Man vermutet, daß die Bildung des Cyclopropylrings die Triebkraft dieser Reaktionen ist.^[10] Graham et al.^[5] hatten zwei Reaktionswege für die Polymerisation von 2-Ethoxycarbonylbicyclo[2.2.1]-2,5-heptadien vorgeschlagen. Nach unseren Daten kommt dagegen nur ein Mechanismus für die Polymerisation von voluminösen 2-Alkoxy carbonylbicyclo[2.2.1]-2,5-heptadien-Monomeren in Frage (Schema 3).



Schema 3. Mechanismus der radikalischen Cyclopolymerisation von **1a**.

Es ist offensichtlich, daß die Polymerisation solcher Bicyclo[2.2.1]-2,5-heptadien-Monomere einen geeigneten Substituenten (z.B. Estergruppen) erfordert, um sowohl eine der Doppelbindungen zu aktivieren als auch das anfänglich gebildete Radikal **4** zu stabilisieren. Statt als Kettenwachstumsstelle für die Addition von weiteren Monomeren zu dienen, kann dieses stabilisierte freie Radikal auch mit der nicht aktivierte, in enger Nachbarschaft befindlichen Doppelbindung unter Ringschluß reagieren. Dies führt zur Radikalzwischenstufe **5**, die als Kettenwachstumsstelle fungiert. Deshalb ist in 2-Position dieser Bicycloheptadiensysteme ein sterisch ausreichend anspruchsvoller Rest erforderlich, um die Cyclisierung zu erleichtern und gleichzeitig die 2,3-Vinyladdition zu verhindern, die Doppelbindungen in der wachsenden Polymerkette zurücklassen würde. Theoretische Berechnungen für intramolekulare Ringschlußreaktionen von Gravel et al.^[11] haben ergeben, daß die Cyclopropanierung von aktivierten Norbornenen ein begünstigter Prozeß ist. Außerdem haben Mathias und Mitarbeiter^[6] einen ähnlichen Effekt bei der Cyclopolymerisation von linearen difunktionellen Acrylatmonomeren festgestellt. Hierbei wurde mit dem Bis-*tert*-butylester ein lösliches Produkt erhalten, während die entsprechenden ungehinderten Bisethylester bei der Polymerisation vernetzt werden.

Der Radikaladditionsmechanismus, bei dem beide Doppelbindungen beteiligt sind, wird außerdem durch Modelluntersuchungen gestützt, bei denen Bromtrichlormethan unter den gleichen Bedingungen wie bei den Polymerisationen an **1a** addiert wurde. Nach der Aufarbeitung wurden zwei Nortricyclenderivate in 84% Gesamtausbeute isoliert (Schema 4). Dagegen führt die analoge Reaktion mit 2-



Schema 4. Modellreaktion: Addition von BrCCl_3 an **1a**.

Ethoxycarbonylbicyclo[2.2.1]-2,5-heptadien zu einem komplexen Gemisch aus zahlreichen Produkten, die nicht im einzelnen charakterisiert wurden. Diese Ergebnisse zeigen ebenfalls, daß die sterischen Wechselwirkungen zwischen den *tert*-Butoxycarbonylsubstituenten in diesem Modellsystem die intramolekulare Cyclopropanierung begünstigen und so die Regioselektivität der Endprodukte steuern.

Um den Nutzen der Nortricycleneinheiten für die 193-nm-Mikrolithographie abzuschätzen, wurde ein 1:1-Copolymer von **1a** und Maleinsäureanhydrid hergestellt. Mit einer Lösung des so erhaltenen Copolymers **3**, die eine bei photochemischer Umsetzung Säure freisetzende Verbindung enthielt, erhielt man unter Verwendung eines 193-nm-Excimerlasers die in Abbildung 1 gezeigten hochaufgelösten

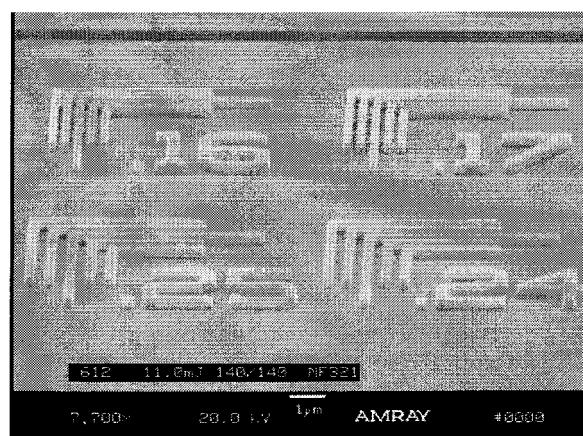


Abb. 1. Mit dem Copolymer **3** nach Excimerlaserbelichtung bei 193 nm und Entwicklung mit wäßriger Base erhaltenes Bild.

Bilder, in denen Einzelheiten mit Abmessungen deutlich unterhalb von 0.20 nm erkannt werden können.

Die Polymerisation von voluminösen Monomeren wie 2-Alkoxy carbonylbicyclo[2.2.1]-2,5-heptadien zu stabilen Polymeren mit regioregulären Nortricyclen-Wiederholungseinheiten kann, ohne daß das Polymer geliert, erreicht werden. Polymere mit Nortricycleneinheiten, die sich von **1a** und **1b**

oder deren Derivaten ableiten, sind in Kombination mit geeigneten bei photochemischer Umsetzung Säure freisetzenden Verbindungen erfolgreich als chemisch verstärkte Photoresistmaterialien^[7] in der 193-nm-Mikrolithographie eingesetzt worden.

Experimentelles

1a: Frisch destilliertes Cyclopentadien (4.0 g, 0.061 mol) wurde zu Propinsäure-*tert*-butylester^[12] (5.0 g, 0.04 mol) in Benzol (5.0 g) gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde in einem verschlossenen Reaktionsgefäß 24 h auf 60°C erhitzt und anschließend auf Raumtemperatur abgekühlt. Nach Entfernen des Lösungsmittels wurde das erhaltene Gemisch durch Säulenchromatographie aufgetrennt. Man erhielt **1a** als farbloses Öl (5.56 g, 72%). FT-IR (rein): $\tilde{\nu}$ = 3000, 1715, 1605, 1560, 1490, 1465, 1300, 1155 cm^{-1} ; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 7.50 (d, 1H), 6.90 (m, 1H), 6.70 (m, 1H), 3.83 (s, 1H), 3.66 (s, 1H), 2.10 (m, 2H), 1.47 (s, 9H); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 164.3, 154.1, 151.1, 143.7, 141.7, 79.9, 74.2, 51.3, 49.9, 28.1; C,H-Analyse ($\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_2$): gef. (ber.): C 74.79 (74.97), H 8.16 (8.39).

1b: Zu einer Lösung von Propinsäuretrimethylsilylester^[13] (7.5 g, 0.052 mol) in 7.5 g Benzol wurde frisch destilliertes Cyclopentadien (4.2 g, 0.064 mol) gegeben. Die Lösung wurde in einem verschlossenen Reaktionsgefäß 24 h auf 60°C erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde das Gemisch unter vermindertem Druck destilliert. Man erhielt 7.2 g (67%) feuchtigkeitsempfindliches Produkt. FT-IR (rein): $\tilde{\nu}$ = 2970, 1680, 1595, 1555, 1330, 1295, 1250, 1155, 1055, 855 cm^{-1} ; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 7.59 (d, 1H), 6.91 (m, 1H), 6.71 (m, 1H), 3.84 (s, 1H), 3.68 (s, 1H), 2.13 (m, 2H), 0.28 (s, 9H); $^{13}\text{C-NMR}$: δ = 164.9, 156.6, 151.0, 143.8, 141.5, 74.4, 51.5, 49.9, -0.2; C,H-Analyse ($\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{SiO}_2$)_n): gef. (ber.): C 63.49 (63.42), H 7.90 (7.74); FAB-MS: m/z : 208.093 [M^+] (ber.: 208.092).

Polymerisation von **1a**: Frisch gereinigtes **1a** (2.0 g, 0.010 mol) wurde mit 2.0 g Benzol gemischt. Nach 10 min Spülen mit Stickstoff wurde AIBN (33 mg, 0.00020 mol) zu der Lösung gegeben, und das erhaltene Gemisch wurde 20 h unter Stickstoff auf 65°C erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde die Lösung mit THF (5 mL) verdünnt und in Methanol (ca. 500 mL) gegeben. Das ausgefallene Polymer wurde abfiltriert und sorgfältig mit Methanol gewaschen. Anschließend wurde es 24 h im Vakuum getrocknet, und man erhielt ein feinpulveriges, weißes Polymer (1.42 g, 71%). FT-IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3000, 1715, 1485, 1450, 1360, 1165, 1120 cm^{-1} ; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 1.0–2.4 (m, 16H); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 172.5, 79.7, 44.4, 38.9, 32.5, 28.1, 21.4; C,H-Analyse (($\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_2$)_n): gef. (ber.): C 75.16 (74.97), H 8.35 (8.39).

Polymerisation von **1b**: Frisch gereinigtes **1b** (2.08 g, 0.010 mol) wurde mit 2.08 g Benzol gemischt. Nach 10 min Spülen mit Stickstoff wurde AIBN (33 mg, 0.00020 mol) zu der Lösung gegeben, und das erhaltene Gemisch wurde 20 h unter Stickstoff auf 65°C erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde die Lösung mit THF (5 mL) verdünnt und in Acetonitril (ca. 500 mL) ausgefällt. Der Niederschlag wurde abfiltriert und sorgfältig mit Acetonitril gewaschen. Anschließend wurde er 24 h im Vakuum getrocknet, und man erhielt **2b** in Form eines weißen Pulvers (1.39 g, 67%). FT-IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2960, 1700, 1420, 1255, 1125, 1045, 845 cm^{-1} ; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 1.0–2.4 (m, 7H), 0.3 (s, 9H); $^{13}\text{C-NMR}$ ([D₅]Pyridin): δ = 176.2, 45.4, 39.1, 33.0, 30.2, 28.5, 22.9, 2.2; C,H-Analyse ($\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{SiO}_2$)_n): gef. (ber.): C 63.49 (63.42), H 7.90 (7.74). Die TMS-Schutzgruppe in **2b** kann einfach durch Fällen in Methanol abgespalten werden, wobei man das Nortricyclencarbonsäurepolymer erhält.

Copolymer **3**: Ein Gemisch aus frisch gereinigtem **1a** (3.84 g, 0.020 mol) und Maleinsäureanhydrid (1.96 g, 0.020 mol) in Benzol (5.80 g) wurde 10 min mit Stickstoff gespült. Danach wurde AIBN (0.131 g, 0.00080 mol) zugegeben und das Gemisch 20 h unter Stickstoff auf 65°C erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde die mit THF (10 mL) verdünnte Lösung in Methanol (ca. 500 mL) gefällt. Das ausgefallene Polymer wurde abfiltriert, mit Methanol gewaschen und 24 h im Vakuum getrocknet. Man erhielt 4.88 g (84%) **3**. GPC (THF, mit Polystyrolstandards kalibriert): M_n = 11 400; M_w = 21 600; IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2950, 1860, 1785, 1610 cm^{-1} ; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 0.8–3.4 (m, 14H); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 171.4, 81.7, 46.0, 38.9, 31.1, 28.0, 25.9; C,H-Analyse (1:1-Copolymer): gef. (ber.): C 64.75 (66.19), H 6.26 (6.25).

Bildgebungsverfahren unter Verwendung von **3**: Eine Lösung von **3** (99 Gew.-%) und Triphenylsulfoniumhexafluoroantimonat (1 Gew.-%) in Propylenglycolmethyletheracetat (12 % Feststoffgehalt) wurde durch ein 0.45-µm-Filter filtriert. Ein antireflektierender Siliciumwafer wurde mit dieser Lösung bei 2500 Umdrehungen pro Minute beschichtet. Nach 1 min Erhitzen auf 140 °C wurde der 0.35 µm dicke Film unter Verwendung eines 193-nm-Excimerlasers durch eine Maske belichtet (11 mJ cm⁻²). Der Wafer wurde anschließend 1 min auf 140 °C erhitzt und mit 0.52 N wässriger Tetramethylammoniumhydroxidlösung 0.5 min entwickelt. Man erhielt das in Abb. 1 gezeigte Bild.

Modellreaktion: Ein Gemisch aus **1a** (1.30 g, 0.0068 mol), BrCl₃ (5.38 g, 0.0272 mol) und AIBN (0.022 g, 0.000132 mol) wurde 5 h auf 70 °C erhitzt. Nachdem das nicht umgesetzte BrCl₃ im Vakuum entfernt worden war, wurde aus dem Rückstand Flash-chromatographisch zwei feste Produkte isoliert. Hauptprodukt (1.99 g, 75 %): Schmp. 105–106 °C; FT-IR (rein): $\tilde{\nu}$ = 2975, 1705, 1475, 1365, 1315, 1165 cm⁻¹; ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 4.03 (s, 1 H), 3.32 (d, 1 H), 2.73 (s, 1 H), 2.40 (d, 1 H), 2.20 (dd, 2 H), 2.26 (d, 1 H), 1.45 (s, 9 H); ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 166.2, 98.8, 81.7, 63.3, 51.6, 46.3, 36.5, 33.9, 28.2, 28.0, 22.7; C,H-Analyse (C₁₃H₁₆BrCl₃O₂): gef. (ber.): C 40.04 (39.98), H 4.29 (4.13). Nebenprodukt (0.22 g, 9 %): Schmp. 77–79 °C; IR (rein): $\tilde{\nu}$ = 3005, 1715, 1485, 1375, 1295, 1165 cm⁻¹; ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 4.01 (s, 1 H), 3.96 (s, 1 H), 2.67 (s, 1 H), 2.26 (m, 4 H), 1.46 (s, 9 H); ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 168.9, 81.7, 63.9, 53.0, 46.3, 34.6, 34.3, 29.5, 28.0, 25.0; C,H-Analyse (C₁₂H₁₆Br₂O₂): gef. (ber.): C 40.75 (40.94), H 4.66 (4.58).

Eingegangen am 16. Juni 1997 [Z 10553]

Stichwörter: Mikrolithographie • Photoresiste • Polymerisationen

- [1] K. Nakano, K. Maeda, S. Iwasa, J. Yano, Y. Ogura, E. Hasegawa, *Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng.* **1994**, 2155, 194.
- [2] R. D. Allen, R. Sooriyakumaran, J. Opitz, G. W. Wallraff, R. A. Dipietro, G. Breyta, D. C. Hofer, R. Kunz, U. Okoroanyanwu, C. G. Willson, *Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng.* **1996**, 2724, 334, zit. Lit.
- [3] J. M. J. Fréchet, E. Eichler, H. Ito, C. G. Willson, *Polymer* **1983**, 24, 995; US-A 4,491,628, **1985**; J. M. J. Fréchet, H. Ito, C. G. Willson, *Proc. Microcircuit Eng.* **1982**, 260; C. G. Willson, H. Ito, J. M. J. Fréchet, T. G. Tessier, F. M. Houlihan, *J. Electrochem. Soc.* **1986**, 133, 181.
- [4] S. A. MacDonald, C. G. Willson, J. M. J. Fréchet, *Acc. Chem. Res.* **1994**, 27, 151.
- [5] P. J. Graham, E. I. Buhle, N. J. Pappas, *J. Org. Chem.* **1961**, 26, 4658.
- [6] L. J. Mathias, R. M. Warren, S. Huang, *Macromolecules* **1991**, 24, 2036; L. J. Mathias, T. Tsuda, *ibid.* **1993**, 26, 4734.
- [7] J. M. J. Fréchet, Q. J. Niu, Patente anhängig, abgetreten an die Cornell Research Foundation, Ithaca, NY 14853.
- [8] H. Ito, C. G. Willson, J. M. J. Fréchet, *Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng.* **1987**, 771, 24.
- [9] W. Risso, C. Mehler, *Macromol. Symp.* **1995**, 89, 433.
- [10] *Chem. Eng. News* **1957**, 35(7), 23.
- [11] R. W. Denis, J. R. Rancourt, E. Ghigo, F. Boutonnet, D. Gravel, *Tetrahedron Lett.* **1993**, 34, 209.
- [12] F. Sondheimer, N. Stjernstrom, D. Rosenthal, *J. Org. Chem.* **1959**, 24, 1280.
- [13] H. H. Hergott, G. Simchen, *Synthesis*, **1980**, 626.

Heck-Reaktionen ohne Salzbildung: aromatische Carbonsäureanhydride als Arylierungsmittel**

Massoud S. Stephan*, Antonius J. J. M. Teunissen,
Gerard K. M. Verzijl und Johannes G. de Vries*

Zur Kupplung einer organischen Gruppe an einen aromatischen Ring wird meistens noch immer die Friedel-Crafts-Reaktion verwendet. Aus industrieller Sicht ist die Reaktion wegen der drastischen Bedingungen und der unvermeidlichen Bildung einer großen Menge an Abfallprodukten unattraktiv. Neuerdings findet die Heck-Reaktion zur Arylierung von Doppelbindungen großes Interesse.^[1] Obwohl die Reaktion in einem weiten Bereich eingesetzt werden kann, ist das Arylierungsmittel auf Arylbromide, -iodide oder -trifluormethansulfonate (-triflate), Aroylhalogenide, Arylsulfonylhalogenide und Aryldiazoniumsalze beschränkt. In allen Fällen ist zur Neutralisierung der während der Reaktion gebildeten Säure eine stöchiometrische Menge Base erforderlich. Eine entsprechende Menge an Halogenid-Salz wird als Abfallprodukt gebildet.

Die Entwicklung eines stabilen Palladiumkatalysators auf der Basis eines Palladacyclus ermöglicht die Umsetzung von aktivierten Arylchloriden mit hohen Umsatzzahlen und machte die Heck-Reaktion für die Industrie interessant.^[2] Jedoch wird auch in dieser Reaktion eine stöchiometrische Menge an Chlorid-Salz als Abfallprodukt gebildet. Somit besteht offensichtlich ein Bedarf an einer günstigen Arylgruppen-Quelle, die in der Heck-Reaktion nicht zur Bildung von Halogenid-Salzen führt.

Dieses Problem wird durch die Verwendung von aromatischen Carbonsäureanhydriden als Arylgruppen-Quelle gelöst.^[3] So führte 90 min Erhitzen von Benzoesäureanhydrid **1** (Ar=Ph) und *n*-Butylacrylat **2** ($R^1, R^2 = H$, $R^3 = CO_2Bu$) in einer *N*-Methylpyrrolidon(NMP)-Lösung, die PdCl₂ (0.25 Mol-%) und NaBr (1.0 Mol-%) enthielt, bei 160 °C zur vollständigen Umsetzung von Benzoesäureanhydrid und Bildung von (*E*)-*n*-Butylcinnamat mit 90% Selektivität (Schema 1). Durch Verdampfen des Lösungsmittels, Extraktion von Benzoesäure in heißem Wasser und Reinigung des Rückstandes durch Destillation wurde das Produkt in 77% Ausbeute isoliert (Tabelle 1, Nr. 1). Nebenprodukte der Reaktion sind Benzoesäure und Kohlenmonoxid. CO kann leicht zu CO₂ verbrannt, Benzoesäure wieder in das Anhydrid überführt werden.

Mehrere Palladiumkatalysatorvorstufen können verwendet werden, beispielsweise PdCl₂, Na₂PdCl₄ und Na₂PdCl₆; zur optimalen Wirksamkeit erfordern jedoch alle eine katalytische Menge an Chlorid oder Bromid; Iodid war viel weniger aktiv.^[4] Abbildung 1 zeigt die Abhängigkeit der Ausbeute *y* an **3** vom Natriumhalogenid/Palladium-Verhältnis *x* für die Reaktion von Benzoesäureanhydrid mit *n*-Butylacrylat bei

[*] Dr. M. Stephan, Dr. J. G. de Vries, A. J. J. M. Teunissen, G. K. M. Verzijl
DSM Research, Department Fine Chemicals
PO Box 18, NL-6160 MD Geleen (Niederlande)
Telefax: Int. +46/4767604
E-mail: j.g.vries-de@research.dsm.nl

[**] Wir danken Dr. Paul L. Alsters für anregende Diskussionen.