

- 1194–1196; b) N. B. McDonnell, R. N. De Guzman, W. G. Rice, J. A. Turpin, M. F. Summers, *J. Med. Chem.* **1997**, *40*, 1969–1976.
- [5] F. Hillenkamp, M. Karas, R. C. Beavis, B. T. Chait, *Anal. Chem.* **1991**, *63*, 1193 A–1203 A.
- [6] a) I. Gruic-Sovolj, H.-C. Lüdemann, F. Hillenkamp, I. Weyand-Durasevic, Z. Kucan, J. Peter-Katalinic, *J. Biol. Chem.* **1997**, *272*, 32084–32091; b) L. R. H. Cohen, K. Strupat, F. Hillenkamp, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **1997**, *8*, 1046–1052; c) M. O. Glocker, S. H. J. Bauer, J. Kast, J. Volz, M. Przybylski, *J. Mass Spectrom.* **1996**, *31*, 1221–1227; d) A. S. Woods, J. C. Buchsbaum, T. A. Worrall, J. M. Berg, R. J. Cotter, *Anal. Chem.* **1995**, *67*, 4462–4465.
- [7] M. D. Delahunty, T. L. South, M. F. Summers, R. K. Karpel, *Biochemistry* **1992**, *31*, 6461–6469.
- [8] a) L. M. Green, J. M. Berg, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1989**, *86*, 4047–4051; b) L. M. Green, J. M. Berg, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1990**, *87*, 6403–6407.
- [9] M. F. Summers, T. L. South, B. Kim, D. R. Hare, *Biochemistry* **1990**, *29*, 329–340.
- [10] E. Lehmann, R. Zenobi, S. Vetter, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **1999**, *10*, im Druck.
- [11] E. Lehmann, R. Knochenmuss, R. Zenobi, *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **1997**, *11*, 1483–1492.
- [12] R. J. Gorelick, D. J. Chabot, A. Rein, L. E. Henderson, L. O. Arthur, *J. Virol.* **1993**, *67*, 4207–4036.
- [13] K. Schneider, B. T. Chait, *Org. Mass Spectrom.* **1993**, *28*, 1353–1361.
- [14] M. C. Fitzgerald, G. R. Parr, L. M. Smith, *Anal. Chem.* **1993**, *65*, 3204–3211.

Carbinhydridorutheniumkomplexe als Katalysatoren für die selektive, ringöffnende Olefinmetathese von Cyclopenten mit Acrylsäuremethylester**

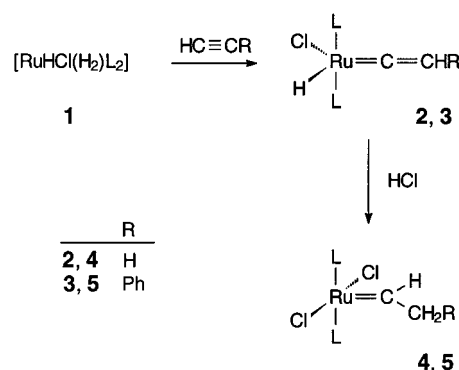
Wolfram Stürer, Justin Wolf, Helmut Werner,*
Peter Schwab und Michael Schulz

Professor Ernst-Otto Fischer zum 80. Geburtstag gewidmet

Carbenrutheniumkomplexe des Typs $[\text{RuCl}_2(=\text{CHR})-(\text{PR}_3)_2]$, die von Grubbs und Mitarbeitern erstmals synthetisiert wurden, sind sehr effiziente Katalysatoren für die Olefinmetathese^[1] und finden zunehmend Verwendung in der organischen Synthese.^[2] Im Unterschied zu den analogen, katalytisch aktiven Verbindungen von Mo und W weisen die Ru-Katalysatoren den Vorteil der Toleranz gegenüber Substraten auf, die polare funktionelle Gruppen enthalten.^[3] Nachteilig ist jedoch die geringere Metatheseaktivität bei

Verwendung elektronenarmer Olefine wie Acrylsäure und deren Derivaten. Uns interessiert besonders die selektive Ring-Öffnungs-Metathese (ring opening metathesis, ROM) von Cyclopenten mit verschiedenen acyclischen Olefinen als Kettentransferreagentien (chain transfer agents, CTA), wobei nicht wie in früheren Arbeiten telechele Polymere die gewünschten Produkte sind,^[4] sondern lineare, funktionalisierte Olefine mit einer Kettenlänge von weniger als 20 Kohlenstoffatomen. Durch Arbeiten z.B. von Blechert, Crowe und Mitarbeitern ist bekannt, daß für die Metathese von elektronenarmen, acyclischen Olefinen als CTA die Grubbs-Katalysatoren ungeeignet sind, während die katalytisch aktiven Carbenkomplexe vom Schrock-Typ bedingt eingesetzt werden können.^[5] Wir berichten hier über die ersten Rutheniumkatalysatoren, die in der Lage sind, die selektive ROM von Cyclopenten mit Acrylsäuremethylester als Beispiel für ein elektronenarmes Olefin zu katalysieren und langkettige, funktionalisierte Olefine als Hauptprodukte zu bilden.^[6]

Kürzlich stellten wir eine effektive Eintopfsynthese der Carbenrutheniumkomplexe $[\text{RuCl}_2(=\text{CHCH}_2\text{R})(\text{PCy}_3)_2]$ ($\text{R} = \text{H}$ (**4**), Ph (**5**)) aus RuCl_3 , Mg , PCy_3 , H_2 , $\text{HC}\equiv\text{CR}$ und H_2O vor.^[7] Bei der Entwicklung der Synthese war der Befund wichtig, daß bei der Umsetzung von **1**^[8] mit 1-Alkinen zunächst die Hydridovinylidenverbindungen **2** und **3**^[9] entstehen, die mit HCl oder deren Syntheseäquivalenten zu den gewünschten Carbenkomplexen **4** und **5** reagieren ($\text{L} = \text{PCy}_3$).



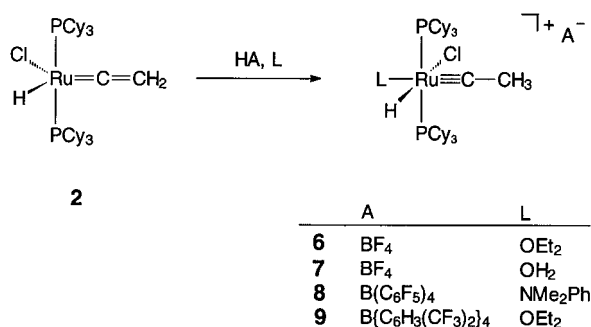
Uns interessierte nun, ob durch die Reaktion der Hydridovinylidenverbindungen **2** und **3** mit Säuren HA , deren Anionen *nicht* an Metallzentren koordinieren, kationische Carbenkomplexe der allgemeinen Zusammensetzung $[\text{RuCl}(=\text{CHCH}_2\text{R})(\text{PCy}_3)_2]^+$ (mit A^- als Gegenion) zugänglich sind, die als 14-Elektronen-Spezies der von Caulton et al. kürzlich beschriebenen Verbindung $[\text{Ru}(\text{Ph})(\text{CO})(\text{PtBu}_2\text{Me})_2]^+^{[10]}$ an die Seite gestellt werden können. Setzt man Komplex **2** in Dichlormethan/Diethylether bei -80°C mit HBF_4 in Diethylether im Überschuß um, so erhält man nach geeigneter Aufarbeitung einen gelben Feststoff. Hierbei handelt es sich jedoch nicht um die erwartete kationische Ethylidenverbindung $[\text{RuCl}(=\text{CHCH}_3)(\text{PCy}_3)_2]\text{BF}_4$, sondern wie die NMR-Spektren belegen um den Carbinhydridokomplex **6**. Das ^1H -NMR-Spektrum zeigt kein Signal im Tieffeldbereich, wie es für das α -H-Atom eines Ethylidenliganden zu erwarten wäre, sondern ein Triplett bei $\delta = -6.91$ ($^2J(\text{P,H}) = 15$ Hz), das einem metallgebundenem Wasserstoffatom zuzu-

[*] Prof. Dr. H. Werner, Dipl.-Chem. W. Stürer, Dr. J. Wolf
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Am Hubland, D-97074 Würzburg
Fax: (+49) 931-8884605
E-mail: helmut.werner@mail.uni-wuerzburg.de

Dr. P. Schwab, Dr. M. Schulz
BASF Aktiengesellschaft, Ammoniaklaboratorium
D-67056 Ludwigshafen

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SFB 347) und von der BASF AG gefördert. W.S. dankt dem Fonds der Chemischen Industrie für ein Kekulé-Stipendium. Die Autoren danken Dr. A. Schäfer und Dr. M. Schäfer für hilfreiche Diskussionen sowie Dr. W. Buchner für die Aufnahme der ^2H -NMR-Spektren.

ordnen ist. Im ^{13}C -NMR-Spektrum erscheint das Signal des α -Kohlenstoffatoms des Carbinliganden bei $\delta = 316.1$ als Triplett ($^2J(\text{C},\text{P}) = 9$ Hz) und das des β -Kohlenstoffatoms bei $\delta = 41.4$ als Singulett. Weiterhin werden Signale beobachtet, die auf koordinierten Diethylether hinweisen, der allerdings sehr labil gebunden ist und leicht durch H_2O unter Bildung von **7** ausgetauscht wird. Analog zur Herstellung von **6** reagieren auch $[\text{HNMe}_2\text{Ph}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ und $[\text{H}(\text{OEt}_2)_2][\text{B}(\text{C}_6\text{H}_3(\text{CF}_3)_2)_4]$ ^[11] mit **2** zu den entsprechenden Carbinkomplexen **8** und **9**, die sich durch das Anion und den koordinierten Donorliganden L unterscheiden.



Ein weiterer Beleg für die angegebene Zusammensetzung ist die Reaktion der Komplexe **6–9** mit löslichen Chloridquellen, wobei allerdings nicht der neutrale Carbinhydrido-komplex $[\text{RuHCl}(\equiv\text{CCH}_3)(\text{PCy}_3)_2]$, sondern spontan und quantitativ der hierzu isomere Carbenkomplex **4** gebildet wird.

Unseres Wissens sind **6–9** die ersten kationischen Carbinhydridorutheniumkomplexe. Sie ähneln in bezug auf ihre charakteristischen ^1H - und ^{13}C -NMR-spektroskopischen Daten der Verbindung $[\text{OsHCl}(\equiv\text{CCH}_2\text{Ph})(\text{OH}_2)(\text{PiPr}_3)_2]\text{BF}_4$, dem bisher einzigen kationischen Carbinhydridoosmiumkomplex.^[12a] Einige Neutralverbindungen der allgemeinen Zusammensetzung $[\text{OsHCl}_2(\equiv\text{CCH}_2\text{R})(\text{PiPr}_3)_2]$ sind ebenfalls bekannt.^[12b,c] Für diejenigen mit $\text{R} = \text{Ph}$ ist die *cis*-Stellung von Hydrido- und Carbinligand durch eine Kristallstrukturanalyse gesichert,^[12b] so daß wir eine solche Konfiguration auch für die Komplexe **6–9** annehmen. Dichtefunktionaltheorie-Rechnungen für **6** ergeben ebenfalls eine *cis*-Anordnung von Hydrido- und Carbinligand.^[13]

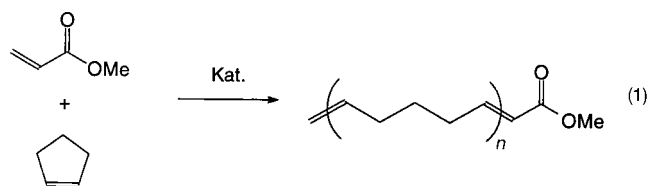
Für den Bildungsmechanismus der Verbindungen **6–9** gibt es zwei Möglichkeiten. Entweder findet die Protonierung von **2** am β -Kohlenstoffatom des Vinylidenliganden statt, oder der Angriff des Protons erfolgt primär am Metallzentrum unter Bildung der Zwischenstufe $[\text{RuH}_2\text{Cl}(\equiv\text{C}=\text{CH}_2)(\text{PCy}_3)_2]^+$, die im zweiten Schritt durch eine 1,3-H-Verschiebung zum Carbinhydridokomplex isomerisiert. Ein Deuterierungsexperiment, bei dem **2** mit $[\text{DNMe}_2\text{Ph}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ umgesetzt wird, beweist eindeutig, daß die Protonierung ausschließlich auf dem erstgenannten Weg erfolgt. Laut ^2H -NMR-Spektrum entsteht nur der am β -Kohlenstoffatom deuterierte Komplex $[\text{RuHCl}(\equiv\text{CCH}_2\text{D})(\text{NMe}_2\text{Ph})(\text{PCy}_3)_2][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ **[D₁]****8**, während eine am Metallzentrum deuterierte Verbindung nicht nachgewiesen werden kann.

Bei den Verbindungen **6–9** handelt es sich um gelbe, luftempfindliche Feststoffe, die sich bei Raumtemperatur in Lösung innerhalb von 20–30 Minuten vollständig zersetzen. Die Stabilität hängt dabei nur wenig vom Gegenion A^- , jedoch sehr stark vom Donorliganden L ab. Der zu **6** analoge Komplex mit $\text{L} = \text{THF}$ ist z. B. in Lösung wesentlich labiler als das Diethylether-Addukt. Bemerkenswert ist, daß sich die Haltbarkeit der Carbinhydridoverbindungen bei Zugabe von L oder HA im Überschuß deutlich (bis zu mehreren Stunden) erhöht. Dies weist darauf hin, daß die stattfindenden Zersetzungsprozesse sowohl durch eine Abspaltung von L als auch durch eine Deprotonierung initiiert werden können.

Die Labilität der Komplexe **6–9** in Lösung ist möglicherweise ein Grund dafür, daß sie nicht ausgehend von **4** durch Halogenidabstraktion mit Silber- oder Thalliumsalzen zugänglich sind. Bei tiefen Temperaturen findet mit diesen Reagentien keine Reaktion statt, und bei Raumtemperatur erhält man nicht identifizierbare Produktgemische. Setzt man **4** jedoch mit HBF_4 in Diethylether im großen Überschuß (ca. 100fach) um, so wird erstaunlicherweise der Carbinhydridokomplex **6** in ca. 20% Ausbeute gebildet. Als weiteres Produkt wird das Phosphoniumsalz $[\text{HPCy}_3]\text{BF}_4$ **10** isoliert.

Die Verbindungen **6–9** sind hochaktive Katalysatoren für die Olefinmetathese. Wir haben die katalytische Aktivität vor allem von **6** untersucht, das die ROM-Polymerisation (ROMP) von cyclischen Olefinen wie Cyclopenten, Cycloocten, Cyclooctadien, Dicyclopentadien und Oxanorbornenderivaten noch wesentlich effizienter als die Grubbs-Verbindung $[\text{RuCl}_2(\equiv\text{CHPh})(\text{PCy}_3)_2]$ **11** katalysiert.^[14] Ein Vergleichsexperiment zeigt, daß die ROMP (Raumtemperatur, $c_{\text{Kat.}} = 1 \times 10^{-3}$ M, Dauer: 3 min.) von Cycloocten mit **6** ca. 20mal schneller als mit **11** verläuft (Ausbeute: 90%, *trans*-Anteil im Polymer: 76%), wobei Molmasse und Dispersionsgrad der gebildeten Polymere zur Zeit untersucht werden. Kontrollversuche belegen für **7–9** eine ähnliche Aktivität.

Die Carbinhydridokomplexe **6–9** katalysieren jedoch auch die Kreuzmetathese von Cyclopenten mit Acrylsäuremethylester [Gl. (1)]. Dabei entsteht ein Gemisch aus den ersten Gliedern der homologen Reihe mehrfach ungesättigter Ester $\text{C}_7\text{H}_{11}\text{CO}_2\text{CH}_3$, $\text{C}_{12}\text{H}_{19}\text{CO}_2\text{CH}_3$ und $\text{C}_{17}\text{C}_{27}\text{CO}_2\text{CH}_3$ mit einer Selektivität von 50, 40 bzw. 10%. Die Verbindungen **4** und **11** sind bei dieser Reaktion katalytisch inaktiv.



Die hier vorgestellten kationischen Carbinhydridokomplexe sind die ersten Rutheniumverbindungen, die in der Lage sind, auch die Metathese elektronenarmer Olefine zu katalysieren. Weitere Anwendungen, z. B. für die Kreuzmetathese von Alkinen,^[15] werden von uns untersucht. Weiss^[16a] sowie Fürstner^[16b] und Mitarbeiter haben kürzlich gezeigt, daß der Carbinwolframkomplex $[\text{W}(\equiv\text{CCMe}_3)(\text{OCMe}_3)_3]$ ein hochaktiver Katalysator für die acyclische Diinmetathese (ADI-MET) und den Ringschluß von Diinen zu Cycloalkinen

ist. Von den neutralen Carbinrutheniumverbindungen $[\text{RuCl}(\equiv\text{CR})(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$, die Roper et al. durch Reaktion von $[\text{RuCl}_2(\equiv\text{CCl}_2)(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$ mit LiR erhielten,^[17] ist eine ähnliche katalytische Aktivität nicht bekannt. Neben **6–9** wurden in jüngster Zeit auch *kationische* Allyl- und Allenyl-rutheniumkomplexe beschrieben, die zum Teil nach Aktivierung mit Diazoalkanen effiziente Olefinmetathesekatalysatoren sind.^[18]

Da die Standfestigkeit der Katalysatoren **6–9** noch nicht an die von **4** oder **11** heranreicht, versuchen wir zur Zeit, sowohl durch Variation des Phosphans als auch des koordinierten anionischen Liganden eine Optimierung zu erreichen. Die Einführung von Isocyanat oder Phenolat anstelle von Chlorid scheint vorteilhaft zu sein.

Experimentelles

6: 102 mg (0.14 mmol) **2** werden in einem Lösungsmittelgemisch aus 5 mL CH_2Cl_2 und 5 mL Et_2O gelöst. Die rotbraune Lösung wird bei -80°C mit einer Lösung von HBF_4 in Diethylether im Überschuß versetzt (ca. 0.1 mL einer 1.6 M Lösung von HBF_4 in Et_2O). Die erhaltene Lösung wird auf 0°C erwärmt, das Solvens im Vakuum entfernt und der braune Rückstand mit 5 mL Et_2O versetzt. Nach einigen Minuten fällt ein gelber Feststoff aus, der abfiltriert und mit 5 mL Et_2O gewaschen wird. Ausbeute: 90 mg (72 %). Äquivalentleitfähigkeit in CH_2Cl_2 : $47\text{ cm}^2\Omega^{-1}\text{ mol}^{-1}$. Die NMR-Spektren wurden in Gegenwart von wenig Et_2O und $[\text{HPCy}_3]\text{BF}_4$ bei Raumtemperatur gemessen (siehe Text). ^1H -NMR (400 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 4.77$ (q, $^3J(\text{H,H}) = 7.0$ Hz, 4H, $\text{RuOCH}_2\text{CH}_3$), 2.52–2.46 und 2.01–1.30 (m, 75H, PCy_3 , $\text{RuOCH}_2\text{CH}_3$ und RuCCH_3), -6.91 (t, $^3J(\text{P,H}) = 15$ Hz, 1H, RuH); ^{31}P -NMR (162 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 55.5$ (s); ^{19}F -NMR (376.4 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = -151.1$ (s); ^{13}C -NMR (100.6 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 316.1$ (t, $^2J(\text{C,P}) = 9$ Hz, RuCCH_3), 84.6 (s, $\text{RuOCH}_2\text{CH}_3$), 41.4 (s, RuCCH_3), 35.7 (vt, $N = 22$ Hz, C_1 von PCy_3), 31.6, 30.4 (je s, PCy_3), 27.6, 27.3 (je vt, $N = 10$ Hz, C_2 von PCy_3), 26.2 (s, PCy_3), 12.7 (s, $\text{RuOCH}_2\text{CH}_3$).

7: Eine Lösung von 80 mg (0.09 mmol) **6** in 5 mL CH_2Cl_2 wird mit 3 mL entgastem H_2O eine Minute geschüttelt. Die organische Phase wird abgetrennt und das Solvens im Vakuum entfernt. Gelber Feststoff. Ausbeute: 61 mg (81 %). ^1H -NMR (400 MHz, CD_2Cl_2 , -60°C): $\delta = 2.49$ – 2.39 und 2.00 – 1.09 (m, 71H, PCy_3 , OH_2 , CH_3), -6.48 (br. t, $^3J(\text{P,H}) = 12$ Hz, 1H, RuH); ^{31}P -NMR (162 MHz, CD_2Cl_2 , -60°C): $\delta = 56.2$ (s); ^{13}C -NMR (100.6 MHz, CD_2Cl_2 , -60°C): $\delta = 314$ (br. s, RuCCH_3), 40.8 (s, RuCCH_3), 34.1 (vt, $N = 22$ Hz, C_1 von PCy_3), 30.6, 29.0, 26.8, 26.5 und 25.4 (je s, PCy_3).

8: 72 mg (0.10 mmol) **2** werden mit 80 mg (0.10 mmol) $[\text{HNMe}_2\text{Ph}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ vermischt und bei -80°C mit 2 mL CD_2Cl_2 versetzt. Die entstehende gelbe Lösung enthält laut NMR-Spektren ausschließlich den Komplex **8**. ^1H -NMR (200 MHz, CD_2Cl_2 , -60°C): $\delta = 7.32$ – 6.97 (m, 5H, Ph-H), 3.0 (br. s, 6H, NCH_3), 2.39–1.24 (m, 69H, PCy_3 und RuCCH_3), -6.33 (t, $^3J(\text{P,H}) = 15$ Hz, 1H, RuH); ^{31}P -NMR (162 MHz, CD_2Cl_2 , -70°C): $\delta = 56.6$ (s); ^{13}C -NMR (100.6 MHz, CD_2Cl_2 , -70°C): $\delta = 311.9$ (br. s, RuCCH_3), 147.4 (d, $^1J(\text{C,F}) = 239$ Hz, C_6F_5), 137.7 (d, $^1J(\text{C,F}) = 245$ Hz, C_6F_5), 135.7 (d, $^1J(\text{C,F}) = 247$ Hz, C_6F_5), 129.0 (s, NPh), 123.2, 118.1 und 113.4 (je br. s, NPh), 41.5 (br. s, NCH_3), 40.2 (s, RuCCH_3), 34.0 (vt, $N = 23$ Hz, C_1 von PCy_3), 30.6, 28.9, 26.7, 26.4 und 25.3 (je s, PCy_3).

9: Analog zur Synthese von **8** wird **9** aus 20 mg (0.028 mmol) **2** und 28 mg (0.028 mmol) $[\text{H}(\text{OEt})_2][\text{B}(\text{C}_6\text{H}_3(\text{CF}_3)_2)_4]$ in CD_2Cl_2 quantitativ gebildet und bei Raumtemperatur spektroskopisch untersucht. ^1H -NMR (200 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 7.75$, 7.59 (je m, 12H, $[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_3(\text{CF}_3)_2)_4]$), 3.36 (q, $^3J(\text{H,H}) = 6.6$ Hz, 8H, OCH_2CH_3), 2.7–1.2 (m, 69H, PCy_3 und RuCCH_3), 1.19 (t, $^3J(\text{H,H}) = 6.6$ Hz, 12H, OCH_2CH_3), -6.57 (t, $^3J(\text{P,H}) = 15$ Hz, 1H, RuH); ^{31}P -NMR (81 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 57.2$ (s).

Selektive ROM von Cyclopenten mit Acrylsäuremethylester: Zu einer Mischung aus 50 mL (0.552 mol) Acrylsäuremethylester und 4 mL (0.045 mol) Cyclopenten wird bei Raumtemperatur eine Lösung von 56 mg (0.077 mmol) **2** in einem Gemisch aus 2 mL CH_2Cl_2 , 2 mL Et_2O und 0.5 mL einer 1.6 M Lösung von HBF_4 in Et_2O gegeben. Nach 2 h Rühren bei Raumtemperatur werden überschüssiges Substrat und Lösungsmittel bei

Normaldruck abdestilliert, der verbleibende Rückstand wird mit 10 mL Pentan versetzt und die Lösung über Aluminiumoxid (neutral, Aktivitätsstufe III) unter Zugabe von 60 mL Et_2O filtriert. Nach Abdestillieren des Solvens verbleiben 2.5 g einer farblosen Flüssigkeit, deren Zusammensetzung durch GC/MS untersucht wurde. Enthalten sind die ersten Glieder der homologen Reihe langkettiger, mehrfach ungesättigter Ester $\text{C}_7\text{H}_{11}\text{CO}_2\text{CH}_3$, $\text{C}_{12}\text{H}_{19}\text{CO}_2\text{CH}_3$ und $\text{C}_{17}\text{C}_{27}\text{CO}_2\text{CH}_3$ in Anteilen von 50, 40 bzw. 10 %.

Eingegangen am 10. Juli 1998 [Z12124]

Stichwörter: Carbinkomplexe • Metathese • Ruthenium • Vinylidenkomplexe

- a) S. T. Nguyen, L. K. Johnson, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 3974–3975; b) G. C. Fu, S. T. Nguyen, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 9856–9857; c) S. T. Nguyen, R. H. Grubbs, J. W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 9858–9859; d) P. Schwab, M. B. France, J. W. Ziller, R. H. Grubbs, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2179–2181; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2039–2041; e) P. Schwab, R. H. Grubbs, J. W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 100–110.
- Übersichtsartikel: a) M. Schuster, S. Blechert, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2124–2144; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 2036–2055; b) A. S. K. Hashmi, *J. Prakt. Chem.* **1997**, *339*, 195–199; c) A. Fürstner, *Top. Catal.* **1997**, *4*, 285–299.
- Siehe z. B.: a) R. R. Schrock, *Pure Appl. Chem.* **1994**, *66*, 1447–1454; b) J. H. Oskam, R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 11831–11845; c) R. R. Schrock, *Acc. Chem. Res.* **1990**, *23*, 158–165.
- a) M. B. France, R. H. Grubbs, D. V. McGrath, R. A. Paciello, *Macromolecules* **1993**, *26*, 4742–4747; b) M. A. Hillmyer, S. T. Nguyen, R. H. Grubbs, *Macromolecules* **1996**, *30*, 718–721; c) J. C. Marmo, K. B. Wagener, *Macromolecules* **1995**, *28*, 2602–2606.
- a) M. F. Schneider, N. L. Lucas, J. Velder, S. Blechert, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 257–259; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 257–259; b) W. E. Crowe, Z. J. Zhang, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 10998–10999; c) W. E. Crowe, D. R. Goldberg, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 5162–5163; d) W. E. Crowe, D. R. Goldberg, Z. J. Zhang, *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 2117–2120; e) P. O. Nubel, H. B. Yokelson, R. B. Moreland, V. Bagheri, S. A. Cohen, W. G. Bouslog, R. T. Behrendts, J. P. Nelson (Amoco Corp.), EP-B 626402, **1994** [*Chem. Abstr.* **1995**, *123*, 10201p].
- Kationische Rutheniumkomplexe, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung*, BASF AG, NAE19980187.
- a) J. Wolf, W. Stüer, C. Grünwald, H. Werner, P. Schwab, M. Schulz, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 1165–1167; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 1124–1126; b) *Verfahren zur Herstellung von Rutheniumkomplexen*, BASF AG, O.Z. 0050/48279.
- M. L. Christ, S. Sabo-Etienne, B. Chaudret, *Organometallics* **1994**, *13*, 3800–3804.
- M. Oliván, O. Eisenstein, K. G. Caulton, *Organometallics* **1997**, *16*, 2227–2229.
- D. Huang, W. E. Streib, O. Eisenstein, K. G. Caulton, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2096–2098; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 2004–2006.
- M. Brookhart, B. Grant, A. F. Volpe, *Organometallics* **1992**, *11*, 3920–3922.
- a) M. Bourgault, A. Castillo, M. A. Esteruelas, E. Oñate, N. Ruiz, *Organometallics* **1997**, *16*, 636–645; b) J. Espuelas, M. A. Esteruelas, F. J. Lahoz, L. A. Oro, N. Ruiz, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 4683–4689; c) G. J. Spivak, J. N. Coalter, M. Oliván, O. Eisenstein, K. G. Caulton, *Organometallics* **1998**, *17*, 999–1001.
- Dr. A. Schäfer, BASF AG, unveröffentlichte Ergebnisse.
- W. Stüer, Dissertation, Universität Würzburg, noch unveröffentlicht.
- Einige Beispiele für Alkinmetathesen mit einem Carbin- oder einem Alkylidinkomplex als Katalysator sind bekannt: a) R. R. Schrock, *Acc. Chem. Res.* **1986**, *19*, 342–348; b) R. R. Schrock, *Polyhedron* **1995**, *14*, 3177–3195; c) K. Weiss in *Carbyne Complexes* (Hrsg.: H. Fischer, P. Hofmann, F. R. Kreissl, R. R. Schrock, U. Schubert, K. Weiss), VCH, Weinheim, **1988**, S. 205–228.

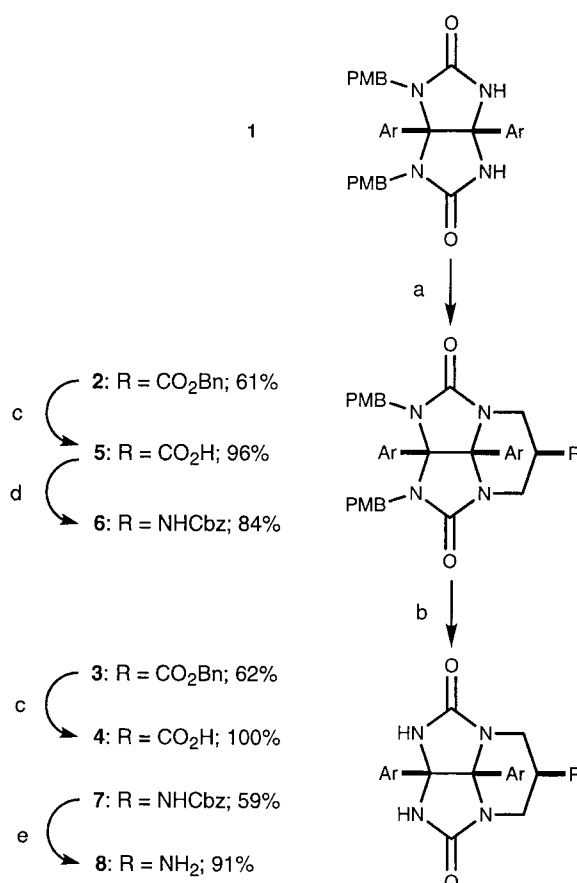
- [16] a) K. Weiss, A. Michel, E.-M. Auth, U. H. F. Bunz, T. Mangel, K. Müllen, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 522–525; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 506–509; b) A. Fürstner, G. Seidel, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 1758–1760; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 1734–1736.
[17] M. A. Gallop, W. R. Roper, *Adv. Organomet. Chem.* **1986**, *25*, 121–198.
[18] a) W. A. Herrmann, W. C. Schattenmann, O. Nuyken, S. C. Glander, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1169–1170; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1087–1088; b) A. Fürstner, M. Picquet, C. Bruneau, P. H. Dixneuf, *Chem. Commun.* **1998**, 1315–1316.

Durch Selbstorganisation zu porösen Kapseln**

Tomas Szabo, Brendan M. O'Leary und Julius Rebek, Jr.*

Komplexe des Typs „Molekül im Molekül“^[1] haben sich bei der Stabilisierung reaktiver Zwischenstufen,^[2] der Definition neuer Formen der Stereoisomerie^[3] und der Beschleunigung von Diels-Alder-Reaktionen als nützlich erwiesen.^[4] Weitere Anwendungen verspricht man sich von der Verfügbarkeit von Hohlräumen verschiedener Größen und Formen zum selektiven und reversiblen Einschluß. Wir beschreiben hier einen Modulansatz, mit dessen Hilfe einige der größten bislang bekannten durch Wasserstoffbrückenbindungen gebildeten Kapseln ($\approx 0.5 \text{ nm}^3$) zugänglich wurden. Die verwendeten Module versprechen vielseitige Kombinationsmöglichkeiten beim Aufbau neuer supermolekularer Strukturen.

Die Module basieren auf dem Glycoluril-Grundgerüst, das sowohl eine gekrümmte Molekülstruktur als auch eine Vielzahl an Bindungsstellen für Wasserstoffbrückenbindungen bietet (Schema 1). Die Alkylierung der ungeschützten Seite von **1**^[5] mit 2-(Brommethyl)acrylsäurebenzylester^[6] liefert als Hauptprodukt die tricyclische Verbindung **2** mit einer Esterfunktion als äquatorialem Substituenten. Der ankondensierte Sechsring trägt zur Starrheit der Glycoluril-einheit bei und bietet einen Anknüpfungspunkt für Abstandshalter. Zwei Entschüttungsschritte liefern das Säure-Modul **4**, das zur Kondensation mit Amino- oder Hydroxy-substituierten molekularen Abstandshaltern geeignet ist. Alternativ kann die Säure **5** in einer modifizierten Curtius-Umlagerung^[7]



Schema 1. Synthese der Glycolurilbausteine **4** und **8**. a) 2-(Brommethyl)acrylsäurebenzylester, Cs₂CO₃, MeCN, Rückfluß, 3 h; b) CAN, MeCN/H₂O (5/1), RT, 24 h; c) H₂, Pd/C, EtOH, 3 h; d) DPPA, PhMe, RT, 30 min; danach BnOH, Rückfluß, 2 h; e) H₂, Pd/C, EtOH/EtOAc/AcOH (49/49/2), 3 h. Ar = 4-*n*-Heptylphenyl, PMB = 4-Methoxybenzyl, Cbz = Phenylmethoxycarbonyl; CAN = Cerammoniumnitrat, DPPA = Diphenylphosphoryl-azid.

mit anschließender Abspaltung von Schutzgruppen zum Amin-Modul **8** umgesetzt werden, das mit molekularen Abstandshaltern mit Carbon- oder Sulfonsäureeinheiten zu reagieren vermag.

Unsere Anstrengungen konzentrierten sich zunächst auf D_{3d}-symmetrische Kapseln, die durch eine Naht aus zwölf Wasserstoffbrückenbindungen zusammengehalten werden. Mit den sechsfach substituierten Abstandshaltern **9**^[8] und **10**^[9] (Schema 2) sollte eine Ausrichtung von Substituenten um den Benzolring zu erreichen sein,^[10] und es sollten sich alle drei Module auf einer Seite des Abstandshalters befinden. Die Kondensation des Triamins **9** mit dem Säure-Modul **4** lieferte das Monomer **11** in 68% Ausbeute und die Kupplung der Trisäure **10** mit dem Amin-Modul **8** das Monomer **12** in 49% Ausbeute; letzteres unterscheidet sich von **11** nur in der Orientierung der Aminverknüpfung.^[11]

Beide Systeme zeigten in den ¹H-NMR-Spektren in CDCl₃ stark tieffeldverschobene Glycoluril-NH-Signale und scharfe Signale erster Ordnung für die anderen Protonen – eindeutige Hinweise auf eine ausschließliche Dimerisierung.^[12] Des weiteren wurde keine Konzentrationsabhängigkeit der Verschiebungen in den verwendeten Lösungsmitteln beobachtet.^[12] Diese Indikatoren einer hohen Dimerisierungskon-

[*] Prof. J. Rebek, Jr., Dr. T. Szabo
The Skaggs Institute for Chemical Biology
The Scripps Research Institute
10550 North Torrey Pines Road, La Jolla, CA 92037 (USA)
Fax: (+1) 619-7842876
E-mail: jrebek@scripps.edu
B. M. O'Leary
Department of Chemistry
Massachusetts Institute of Technology (USA)

[**] Diese Arbeit wurde von der Skaggs Research Foundation und den National Institutes of Health sowie durch ein Stipendium der Knut and Alice Wallenberg Foundation für T.S. gefördert. Wir danken Prof. Eric Anslyn und Paul Thompson für ihre Unterstützung bei der Synthese von **9** und Dr. Sandro Mecozzi für seinen Rat bei den Berechnungen.