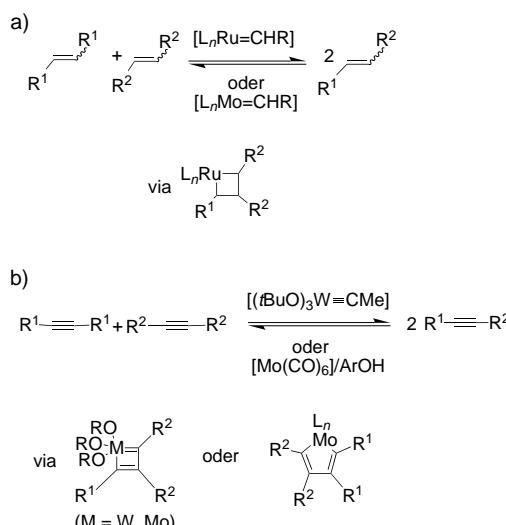


Alkinmetathese als neues Synthesewerkzeug: ringschließend, ringöffnend und acyclisch

Uwe H. F. Bunz* und Lioba Kloppenburg

Die Olefinmetathese (Schema 1 a) hat in den letzten Jahren einen festen Platz in der „Werkzeugkiste“ des organischen Chemikers gefunden und ersetzt immer häufiger andere Methoden der C=C-Bindungsknüpfung, wie die Wittig-Reaktion oder die McMurry-Kupplung. Schrock^[1] und Grubbs^[2] haben sehr aktive und brauchbare Katalysatoren für die Metathese entwickelt, die kommerziell erhältlich sind und maßgeblich zum spektakulären Erfolg der Methode in der Konstruktion komplexer Naturstoffe sowie neuer Materialien beigetragen haben. Kürzlich erschienene Aufsätze von Blechert^[3a] und Fürstner^[3b] informieren umfassend über aktuelle



Schema 1. a) Olefinmetathese; b) Alkinmetathese.

Entwicklungen in diesem Bereich. Ein wichtiger zusätzlicher Aspekt für das langanhaltende Interesse an der homogenkatalysierten Olefinmetathese ist auch ihrem applikativ-synthetischen (und damit kommerziell motivierten) Potential im Bereich hochvernetzter Polymere zuzuschreiben.^[4]

Grundlagen

Die Alkinmetathese (Schema 1 b) hat im Vergleich zur Alkenmetathese bisher ein Schattendasein gefristet. Das erste Beispiel für die homogenkatalysierte Metathese einer C-C-Dreifachbindung wurde von Mortreux an der statistischen Disproportionierung von 4-Methyltolan zu Tolan und 4,4'-Dimethyltolan mit einem in situ gebildeten $[\text{Mo}(\text{CO})_6]/\text{Resorcin}$ -Katalysator beschrieben.^[5] Versuche, terminale

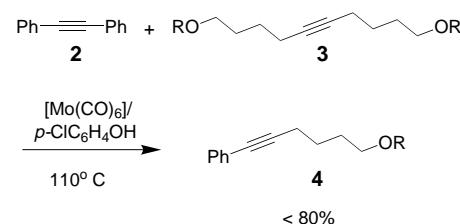
[*] Prof. Dr. U. H. F. Bunz, Dr. L. Kloppenburg
Department of Chemistry and Biochemistry
University of South Carolina
Columbia, SC 29208 (USA)
Fax: (+1) 803-929-0267
E-mail: Bunz@psc.sc.edu

Acetylene zu metathesieren, schlugen mit diesem Katalysatorsystem fehl, statt dessen wurden Cyclotrimere und Polymere unbekannter Konstitution isoliert. Allerdings weist der definierte Schrock-Carbinkomplex $[(t\text{BuO})_3\text{W}\equiv\text{CMe}]$ **1** (siehe unten) eine gewisse Aktivität in der Metathese der gut zugänglichen terminalen Dreifachbindungen auf, bei der die Bildung disubstituierter Alkine in der ersten Reaktionsminute von der Entwicklung gasförmigen Acetylen begleitet wird. Es ist bisher nicht gelungen, die Hauptreaktion zu unterdrücken, die zur Polymerisation des eingesetzten Alkins wohl im Sinne einer Polyacetylenbildung führt. Wird Diethylether als Solvens verwendet, so liegt die Ausbeute an Metatheseprodukt bei geringen Umsätzen (ca. 15%, 1-Heptin \rightarrow 6-Dodecin + $\text{C}_2\text{H}_2 \uparrow$) aber bei etwa 90%! Diese vermöge der guten Substratzugänglichkeit attraktive Variante leidet aber unter der Beschränkung auf geringe Umsätze sowie an der nach kurzer Zeit einsetzenden Polymerisation und bietet Raum für weitere Entwicklung.^[6]

Die Metathese von Dialkylacetylenen kann mit dem In-situ-Katalysatorsystem photochemisch bei Raumtemperatur durchgeführt werden, wenn neben $[\text{Mo}(\text{CO})_6]$ auch *meta*-Chlorphenol in der Reaktionslösung vorhanden ist.^[7] Das katalytisch aktive Teilchen in all diesen (thermisch oder photochemisch aktivierten) Systemen ist unbekannt, allerdings legen Experimente von Schrock, der 1984 definierte Molybdän- und Wolfram-Alkylidine herstellen konnte, nahe, daß es sich bei den Mortreux-Katalysatoren um ähnliche Verbindungen handeln sollte.^[8] Der Wolfram-Carbinkomplex **1**^[9] ist thermisch stabil, recht empfindlich gegenüber Wasser und Luftsauerstoff, aber sehr aktiv in der Metathese disubstituierter Alkine.

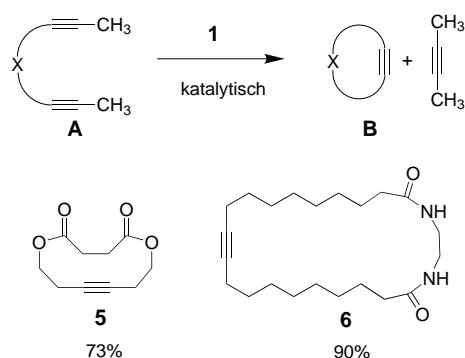
Anwendungen in der organischen Synthese

Mori untersuchte 1995 die Kreuzmetathese von **3** mit einem Überschuß an Tolan **2** (11 Äquiv.) in Gegenwart des Mortreux-Katalysators $[\text{Mo}(\text{CO})_6]/\text{para-Chlorphenol}$ und fand, daß die entsprechenden gemischten Alkine **4** in Ausbeuten zwischen 50 und 80% entstehen. Der große Vorteil dieses In-situ-Katalysators ist die einfache experimentelle Durchführung dieser leider nicht immer in guten Ausbeuten verlaufenden Metathese.^[10]



In einer spektakulären Mitteilung konnte Fürstner^[11] vor kurzem zeigen, daß funktionalisierte Bispropine des Typs **A**

mit **1** unter Abspaltung von Butin in exzellenten Ausbeuten in die entsprechenden Makrocyclen **B** (12- bis 28-gliedrige Ringe) überführt werden können (*Ring Closing Alkyne Metathesis*, RCAM). Typischerweise muß aber, um den effizienten Ringschluß von **A** zu gewährleisten, unter Verdünnungsbedingungen gearbeitet werden. Die in dieser Mitteilung vorgestellten Substrate tragen entweder eine oder zwei Estergruppen (z.B. Bildung von **5**), aber auch ein Bisamid konnte in 90% Ausbeute zum makrocyclischen



Lactam **6** geschlossen werden. Dies ist a) der erste publizierte Fall einer ringschließenden Alkinmetathese (für den Nachweis *meta*-verknüpfter Cyclophenyleneethinylen siehe aber Lit. [12]) und b) gleichzeitig ein Beispiel für die unerwartete Verträglichkeit des Wolfram-Carbinkomplexes **1** gegenüber polaren Estergruppen und überraschenderweise ebenfalls gegenüber den Amidfunktionen im Lactam **6** und seiner Vorstufe. Ähnliches Verhalten, was die gute Akzeptanz von Schrock-Carbinkomplexen gegenüber Estergruppen angeht, konnte Weiss bereits mit der Synthese des Carbinkomplexes $[\text{EtO}_2\text{CC}(\text{H}_4)\text{C}\equiv\text{W}(\text{OtBu})_3]$ zeigen.^[12]

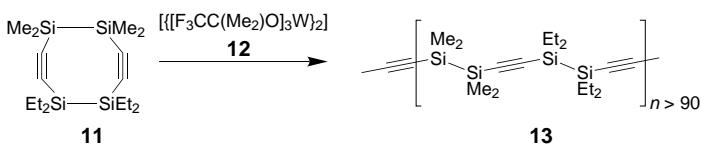
Die RCAM-Methode hat nach Aussage der Autoren großen Wert für die stereoselektive Synthese cyclischer Olefine, da die Alkineinheit durch Hydroborierung und nachfolgende Protonierung, aber auch durch andere Synthesemethoden in das entsprechende *Z*- oder *E*-Olefin umgewandelt werden kann.

Polymere

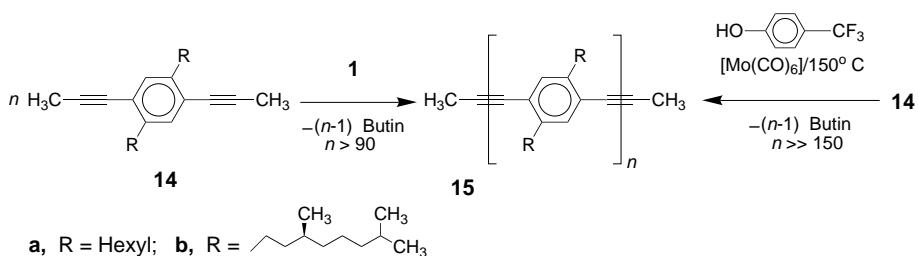
Ringschluß und Ringöffnung sind zwei Seiten einer Medaille, und so ist es nicht überraschend, daß die ringöffnende Alkinmetathese untersucht wurde. Schrock und Krouse^[13] polymerisierten das gespannte Cyclooctin **7** unter Ringöffnung mit der Katalysatorvorstufe **10** und erhielten das gummielastische, aber fast unlösliche **8**. Die breite Molekulargewichtsverteilung $M_w/M_n > 4$ läßt darauf schließen, daß diese Polymerisation nicht

als „lebend“ angesehen werden kann, d.h. die Initiierung nur schlepend verläuft, oder – was bei ringöffnenden Polymerisationen häufiger zu beobachten ist – das schon gebildete Polymer teilweise zu Cyclooligomeren abgebaut wird. Schrock konnte zeigen, daß die Umsetzung von **7** mit einer stöchiometrischen Menge des Dimers **10** unter Bildung wohldefinierter Carbinkomplexe verlief, die kernresonanzspektroskopisch nachgewiesen wurden. Das entsprechende Polyoctinamer **8** kann aber nicht nur durch ringöffnende Metathese-Polymerisation (ROMP) von **7**, sondern auch bequem durch die von **1** katalysierte *acyclische Diinmetathese* (ADIMET) von 2,10-Dodecadiin unter Abspaltung von 2-Butin im Vakuum erhalten werden.^[14]

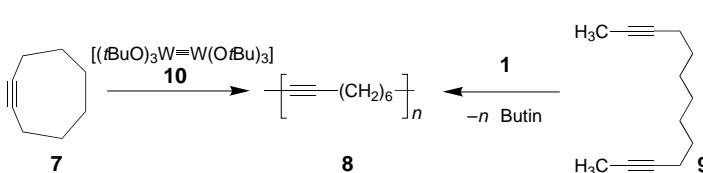
Über eine weitere attraktive Anwendung der ringöffnenden Alkinmetathese wurde etwas später von Bazan^[15] berichtet, der das etwas exotische, aber stabile Cyclodiin **11** mit der Katalysatorvorstufe **12** stereospezifisch zum Kopf-Schwanz-verknüpften **13** polymerisierte. Die Substitution einer Methylgruppe in **10** durch eine Trifluormethylgruppe (**12**) ist nach Aussagen der Autoren nötig, um einen Katalysator mit erhöhter Aktivität zu erhalten. Das Silanpolymer **13** ist nach Zusatz von SbF_5 elektrisch leitfähig und dürfte wertvolle optische Halbleitereigenschaften aufweisen.



Generell sollten mit der ADIMET-Reaktion auch vollständig konjugierte, organische Polymere des Poly(*p*-phenylenethinylen)(PPE)-Typs (**15**) hergestellt werden können.^[14] Es wurde gezeigt, daß **1** die ADIMET-Reaktion von **14** zu **15** unter Abspaltung von Butin katalysiert und das Polymer **15a** ($\text{R} = \text{Hexyl}$) in 68% Ausbeute und mit einem Polymerisationsgrad $n > 90$ mit $M_w/M_n = 2$ zugänglich ist.^[14]



tionsgrad $n > 90$ mit $M_w/M_n = 2$ zugänglich ist.^[14] Die Molekulargewichtsverteilung legt nahe, daß es sich bei dieser Reaktion um eine klassische Polykondensation handelt. Als Endgruppen sind in durch Metathese hergestelltem **15a** lediglich Propinylgruppen vorhanden, wie anhand von Modellexperimenten und NMR-Studien gezeigt wurde. Die ADIMET-Reaktionen sind den klassischen Pd-katalysierten Kupplungen in Aminen als Solvens deutlich überlegen,^[16] da nicht nur höhere Polymerisationsgrade erzielt werden, sondern die typischen Probleme, welche mit der Entfernung Pd- und phosphanhaltiger Katalysatorrückstände und dem Auftreten von Butadiin-Defektstrukturen verbunden sind, elegant umgangen werden.^[17] PPEs sind aufgrund ihrer extrem



hohen Fluoreszenzquantenausbeuten, ihrer bis 200°C reichenden thermischen Stabilität und ihrer bei geeigneter Substitution exzellenten Löslichkeit in organischen Solventien attraktive Kandidaten für Emitter-Schichten in LEDs,^[18] für Elektrolumineszenzanwendungen, organische „Plastik“-Laser^[17] sowie für Polarisatoren in Flüssigkristall-Bildschirmen.^[19]

Um die aufwändige Synthese des Carbinkomplexes **1** bei der ADIMET-Reaktion von **14** zu umgehen und **15** auf einfacherem Wege zu erhalten, haben wir die Monomere **14** mit einem modifizierten Mortreux-Katalysatorsystem aus *para*-Trifluorkresol und [Mo(CO)₆] bei 150°C behandelt.^[20] Das bei der Reaktion gebildete Butin wurde durch einen Stickstoffstrom aus der Reaktionslösung entfernt. Die alkylsubstituierten PPEs **15** entstanden in meist quantitativer Ausbeute. In einem besonders schönen Beispiel konnten wir zeigen, daß chirales, zweifach 3,7-Dimethyloctyl-substituiertes **14b** ein gut lösliches, optisch aktives PPE (**15b**) mit einem Polymerisationsgrad $n \gg 150$ liefert. Der große Vorteil der „Instant“-Katalysatoren liegt in der wohlfeilen Erhältlichkeit der Katalysatorvorstufen und der Verwendbarkeit nichtgetrockneter sowie nichtdestillierter Lösungsmittel.

Die in diesem Beitrag aufgezeigten, vielversprechenden Entwicklungen sollten die Alkinmetathese in nächster Zukunft zu einer leistungsfähigen Methode im Arsenal des Organikers sowie in der Polymersynthese machen. Die Alkinmetathese wird sich als sinnvolle Ergänzung und Erweiterung der populären Cu- und Pd-katalysierten Kupplungen in der Acetylenchemie profilieren. Wichtige und bisher nur ungenügend oder überhaupt nicht untersuchte Aspekte dieser Reaktion sind die effiziente Metathese terminaler Alkine,^[6] die Reversibilität der Alkinmetathese, die zum Abbau von Polymeren mit eingebauter Dreifachbindung führen könnte, und die Frage, ob Alkinmetathesen auch in Wasser als umweltverträglichem Solvens effizient durchgeführt werden können.

International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 478–481

Stichwörter: Alkine • Carbinkomplexe • Metathese • Ringöffnende Polymerisationen

- [1] R. R. Schrock, *Polyhedron* **1995**, *14*, 3177.
- [2] R. H. Grubbs, S. Chang, *Tetrahedron* **1998**, *54*, 4413, zit. Lit.
- [3] a) M. Schuster, S. Blechert, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2124; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 2036; b) A. Fürstner, *Top. Catal.* **1997**, *4*, 285.
- [4] B. R. Maughon, R. H. Grubbs, *Macromolecules* **1996**, *29*, 5765.
- [5] a) A. Mortreux, M. Blanchard, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1974**, 786; für hochaktive Katalysatorsysteme siehe: A. Bencheik, M. Petit, A. Mortreux, F. Petit, *J. Mol. Catal.* **1982**, *15*, 93; D. Villemin, P. Cadiot, *Tetrahedron Lett.* **1982**, 5139; b) T. J. Katz, J. McGinnis, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 1592.
- [6] A. Mortreux, F. Petit, M. Petit, T. Szymanska-Buzar, *J. Mol. Catal. A* **1995**, *96*, 95; A. Bray, A. Mortreux, F. Petit, M. Petit, T. Szymanska-Buzar, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 197.
- [7] A. Mortreux, J. C. Delgrange, M. Blanchard, B. Lubochinsky, *J. Mol. Catal.* **1977**, *2*, 73.
- [8] L. G. McCullough, R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 4067.
- [9] R. R. Schrock, D. N. Clark, J. Sancho, J. H. Wengrovius, S. M. Rocklage, S. F. Pedersen, *Organometallics* **1982**, *1*, 1645.
- [10] N. Kaneta, T. Hirai, M. Mori, *Chem. Lett.* **1995**, 627; N. Kaneta, K. Hikichi, S. Asaka, M. Uemura, M. Mori, *Chem. Lett.* **1055**.
- [11] A. Fürstner, G. Seidel, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 1758; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 1734.
- [12] K. Weiss, unveröffentlichte Ergebnisse; siehe auch: A. Michel, Dissertation, Bayreuth, **1997**; U. H. F. Bunz, P. H. Ge, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [13] S. A. Krouse, R. R. Schrock, *Macromolecules* **1989**, *22*, 2569; *Macromolecules* **1987**, *20*, 903; stöchiometrische Alkinmetathesen: J. Sancho, R. R. Schrock, *J. Mol. Catal.* **1982**, *15*, 75.
- [14] K. Weiss, A. Michel, E.-M. Auth, U. H. F. Bunz, T. Mangel, K. Müllen, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 522; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 506.
- [15] X.-P. Zhang, G. C. Bazan, *Macromolecules* **1994**, *27*, 4627.
- [16] T. Mangel, A. Eberhardt, U. Scherf, U. H. F. Bunz, K. Müllen, *Macromol. Rapid Commun.* **1995**, *16*, 571; Q. Zhou, T. J. Swager, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 12593; H. Li, D. R. Powell, R. K. Hayashi, R. West, *Macromolecules* **1998**, *31*, 52; C. Weder, M. S. Wrighton, *Macromolecules* **1996**, *29*, 5157.
- [17] F. E. Goodson, T. I. Wallen, B. M. Novak, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 12441.
- [18] D. D. C. Bradley, *Synthet. Met.* **1993**, *54*, 401; P.-W. Wang, Y.-J. Liu, J. S. Moore, *Adv. Mater.* **1996**, *8*, 237; F. Hide, M. A. Diaz-Garcia, B. J. Schwartz, A. J. Heeger, *Acc. Chem. Res.* **1997**, *30*, 430–436.
- [19] C. Weder, C. Sarwa, A. Montali, C. Bastiaansen, P. Smith, *Science* **1998**, *279*, 835.
- [20] L. Kloppenburg, D. Song, U. H. F. Bunz, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 7973.