

Lösungsmittel die Art der Beteiligung der *cis*-vicinalen Hydroxygruppe von nucleophil in elektrophil. Die hier beschriebene, leicht durchzuführende In-situ-Phosphorylierung beseitigt Schwierigkeiten im Zusammenhang mit der Einführung von Schutzgruppen und der Verwendung von komplizierten Phosphorylierungsmitteln. Die Methode kann daher in der Nucleosidchemie bei der Einführung von Phosphorylgruppen von allgemeinem Nutzen sein.

### Experimentelles

Analytische RP-HPLC wurde an einer NUCLEOSIL-100-5C<sub>18</sub>-Säule (12.5 cm × 4.6 mm) mit isokratischer Elution (10–55 % CH<sub>3</sub>CN, je nach ROH, in 20 mM K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>/KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>-Puffer, pH 7.0) durchgeführt (UV-Detektor, 254 nm). Für die präparative HPLC wurde eine halbpräparative NUCLEOSIL-100-5C<sub>18</sub>-Säule (25 cm × 8 mm) mit isokratischer Elution (20–68 % CH<sub>3</sub>CN im gleichen Puffer) verwendet. <sup>1</sup>H- und <sup>31</sup>P-NMR-Spektren wurden mit einem BRUKER-Avance-DRX-250-Spektrometer mit TMS als internem Standard bzw. 85 % H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> als externem Standard bei Raumtemperatur aufgenommen.

Allgemeine Vorschrift: Eine gekühlte Lösung (5 °C) von POCl<sub>3</sub> (1 mmol) in 4 mL wasserfreiem CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> wurde tropfenweise mit Pyridin (4 mmol) versetzt. Nachdem das anfängliche Rauchen abgeklungen war, wurde die nun klare Lösung zu einer vorgekühlten Mischung (5 °C) des 5'-O-geschützten Nucleosids (0.2 mmol) und Pyridin (4 mmol) in 4 mL wasserfreiem CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gegeben und das Reaktionsgemisch 5–10 min bei Raumtemperatur gerührt. Danach wurde der jeweilige Alkohol (4 mmol) zugefügt, und es wurde bis zum vollständigen Umsatz gerührt (laut RP-HPLC und <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum). Das Reaktionsgemisch wurde anschließend unter vermindertem Druck (maximal 40 °C) zur Trockne eingeeengt und der Rückstand in Acetonitril gelöst und an einer halbpräparativen RP-HPLC-Säule getrennt. Von substanzhaltigen Fraktionen (2'- und 3'-Isomere können getrennt gesammelt werden) wurde sofort das Lösungsmittel verdampft (verminderter Druck, maximal 40 °C), die Produkte wurden mehrmals durch azeotropes Verdampfen mit wasserfreiem Acetonitril oder CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> getrocknet und im Exsiccator aufbewahrt. Reine Proben der Triester **13**–**18** wurden durch wasserfreie Extraktion aus dem anorganischen Puffersalz in Acetonitril oder CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> hergestellt. Die <sup>1</sup>H- und <sup>31</sup>P-NMR-Spektren und die chromatographischen Eigenschaften der isolierten Verbindungen stimmten mit denen entsprechender Phosphotriester überein, die nach einem anderen Verfahren hergestellt wurden (siehe Lit. [4–6]).

Eingegangen am 17. August 1999,  
veränderte Fassung am 12. November 1999 [Z13891]

- [1] B. N. Tawrick, A. T. Dauher, J. K. Bashkin, *Chem. Rev.* **1998**, 98, 939–960.
- [2] a) W. P. Jencks, *Chem. Rev.* **1985**, 85, 511–527; b) E. Buncel, H. Wilson, *Adv. Phys. Org. Chem.* **1977**, 14, 133–202.
- [3] C.-W. Su, J. M. Watson, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, 96, 1854–1857, zit. Lit.
- [4] M. Kosonen, M. Oivanen, H. Lönnberg, *J. Org. Chem.* **1994**, 59, 3704–3708.
- [5] M. Kosonen, H. Lönnberg, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1995**, 1203–1209.
- [6] A. Kraszewski, J. Stawinski, *Tetrahedron Lett.* **1980**, 21, 2935–2936.
- [7] R. Magolda, P. Johnson, *Tetrahedron Lett.* **1985**, 26, 1167–1170.
- [8] M. J. Robins, S. R. Naik, A. S. K. Lee, *J. Org. Chem.* **1974**, 39, 1891–1899.
- [9] D. M. Brown, D. I. Magrath, A. H. Nielson, A. R. Todd, *Nature* **1956**, 177, 1124–1128.
- [10] D. M. Brown, *Basic Princ. Nucleic Acid Chem.* **1974**, 2, 1–90.
- [11] D. Herschlag, F. Ekstein, T. R. Cech, *Biochemistry* **1993**, 32, 8312–8321.
- [12] a) S. B. Tzokov, I. T. Devedjiev, E. K. Bratovanova, D. D. Petkov, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 2401–2402; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*

**1994**, 33, 2302–2303; b) S. B. Tzokov, I. T. Devedjiev, D. D. Petkov, *J. Org. Chem.* **1996**, 61, 12–13; c) S. B. Tzokov, R. T. Momtcheva, N. G. Vassilev, J. Kaneti, D. D. Petkov, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 5103–5107.

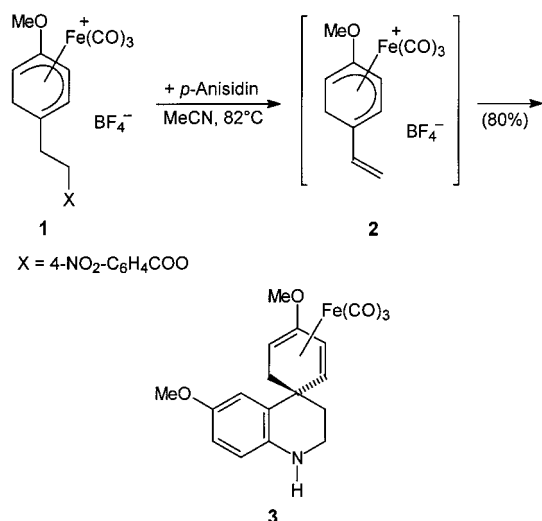
- [13] T. C. Bruice, T. H. Fife, *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, 84, 1973–1979.
- [14] a) E. Ciuffarin, A. Loi, *J. Org. Chem.* **1983**, 48, 1047–1051; b) R. L. Snell, C. D. Chanler, J. T. Leach, R. Lossin, *J. Org. Chem.* **1983**, 48, 5106–5107.
- [15] J. G. Verkade, L. D. Quin, *Phosphorus-31 NMR Spectroscopy in Stereochemical Analysis*, VCH, Deerfield Beach, FL, USA, **1987**, S. 365–389.

## Eisenvermittelte diastereoselektive Spiroanellierungen mit vinylogenen Urethanen – ein neuer Zugang zu spiroanellierten Carbo- und Heterocyclen\*\*

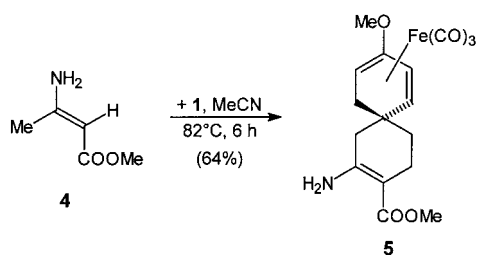
Hans-Joachim Knölker,\* Elke Baum,  
Helmut Goesmann, Hella Gössel, Konrad Hartmann,  
Mike Kosub, Ulrike Locher und Thomas Sommer

Tricarbonyl( $\eta^4$ -1,3-dien)eisen-Komplexe werden in der organischen Synthese vielseitig eingesetzt;<sup>[1]</sup> unter anderem werden sie zur stereoselektiven Spirocyclisierung angewendet.<sup>[2]</sup> Wir berichteten vor einigen Jahren über die diastereoselektive eisenvermittelte Spiroanellierung von Arylaminen zu Spirotetrahydrochinolinen.<sup>[3, 4]</sup> Die Reaktion des Eisen-Komplexsalzes **1** mit *p*-Anisidin liefert den Tricarbonyleisen-Komplex **3** mit einem Spiro[chinolin-4,1'-cyclohexan]-Grundgerüst (Schema 1).<sup>[3]</sup> Durch Deuterium-Markierung konnte kürzlich gezeigt werden, dass die Eintopf-Spiroanellierung über das intermediäre Tricarbonyleisen-komplexierte 1-Vinyl-4-methoxycyclohexadienyl-Kation **2** verläuft.<sup>[5]</sup> Darüber hinaus konnte gezeigt werden, dass Arylamine, die eine höhere Nucleophilie in der *ortho*-Amino-Position aufweisen, bei ihrer Reaktion mit **1** eine Umkehr der Regioselektivität zeigen, die zu einem Spiro[chinolin-2,1'-cyclohexan]-Grundgerüst führt.<sup>[4]</sup> Die eisenvermittelte Spiroanellierung von Arylaminen wurde zur Synthese einer tetracyclischen Substruktur der Discorhabdin-Alkaloide genutzt.<sup>[6]</sup> Hier beschreiben wir eine bemerkenswerte Erweiterung der Anwendungsbreite der eisenvermittelten Spiroanellierung, bei der vinyloge Urethane als Substrate in der Reaktion mit dem Komplexsalz **1** eingesetzt werden.

- [\*] Prof. Dr. H.-J. Knölker, Dipl.-Chem. H. Gössel, Dr. K. Hartmann, Dr. M. Kosub, Dipl.-Chem. U. Locher, Dr. T. Sommer  
Institut für Organische Chemie der Universität  
Richard-Willstätter-Allee, 76131 Karlsruhe (Deutschland)  
Fax: (+49) 721-698-529  
E-mail: knoe@ochhades.chemie.uni-karlsruhe.de
- Dr. E. Baum, Dr. H. Goesmann  
Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Universität  
Engesserstraße, 76128 Karlsruhe (Deutschland)
- [\*\*] Übergangsmetall-Komplexe in der organischen Synthese, 56. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Kn 240/5-3) und vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert.  
55. Mitteilung: H.-J. Knölker, A. Braier, D. J. Bröcher, P. G. Jones, H. Piotrowski, *Tetrahedron Lett.* **1999**, 40, 8075.

Schema 1. Eisenvermittelte Spiroanellierung von *p*-Anisidin.

Die Reaktion von  $\beta$ -Aminocrotonsäuremethylester **4** mit **1** in Acetonitril unter Rückfluss führte diastereoselektiv zum Spiro[5.5]undecan-Derivat **5** (Schema 2). Die chemische Ver-

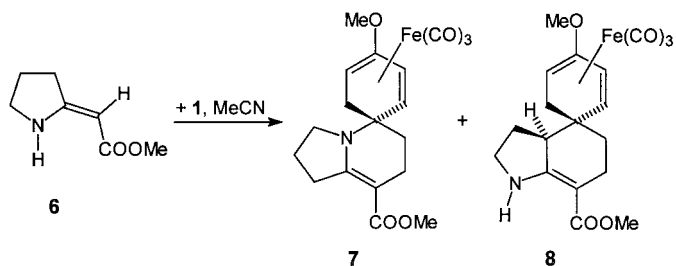
Schema 2. Eisenvermittelte Spiroanellierung von  $\beta$ -Aminocrotonsäuremethylester **4**.

schiebung für das Signal des Spirokohlenstoffatoms bei  $\delta = 36.27$  im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum zeigte sofort, dass kein heterocyclisches, sondern ein carbocyclisches Ringsystem gebildet worden war (Tabelle 1). Die Konstitution (in Bezug auf die Orientierung der  $\beta$ -Aminocrotonsäuremethylester-Einheit) und Konfiguration (in Bezug auf die Spiroanellierung) des Produkts **5** wurden durch Vergleich der  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten mit denen der weiter unten beschriebenen Verbindungen zugeordnet.

Die Spiroanellierung des 2-(Methoxycarbonylmethylen)-pyrrolidins **6**<sup>[7]</sup> mit dem Komplexsalz **1** in Acetonitril lieferte das Spiro[indolizidin-5,1'-cyclohexan] **7** und das Spiro[indol-4,1'-cyclohexan] **8** (Schema 3). In diesem Fall war das Verhältnis der beiden Produkte von der Reaktionszeit und der Temperatur abhängig. Bei tieferer Temperatur und kürzeren Reaktionszeiten war im Allgemeinen das Spiroindolizidin **7** bevorzugt. Wird die Reaktion 10 h bei Raumtemperatur und anschließend 13 h unter Rückfluss durchgeführt, werden **7** und **8** in 80 % Ausbeute und im Verhältnis 6:1 erhalten. Nach 4 Tagen in Acetonitril unter Rückfluss hat sich überwiegend das Spiroindol **8** gebildet (78 % Ausbeute, Verhältnis von **7** zu **8** = 1:5). Eine temperaturbedingte Umkehr der Regioselektivität der Spiroanellierung

Tabelle 1. Ausgewählte spektroskopische Daten der spirocyclischen Tricarbonylisen-Komplexe **5**, **7**, **8**, **10a** und **10b**.

<b>5</b> :	$^{13}\text{C}$ -NMR und DEPT (75 MHz, $\text{CDCl}_3$ ): $\delta = 20.33$ ( $\text{CH}_2$ ), 34.92 ( $\text{CH}_2$ ), 36.27 (C), 38.42 ( $\text{CH}_2$ ), 47.94 ( $\text{CH}_2$ ), 50.48 ( $\text{CH}_3$ ), 53.47 (CH), 54.45 ( $\text{CH}_3$ ), 60.77 (CH), 64.19 (CH), 91.41 (C), 140.66 (C), 155.52 (C), 170.44 (C=O), 211.16 (3 CO)
<b>7</b> :	$^{13}\text{C}$ -NMR und DEPT (100 MHz, $\text{CDCl}_3$ ): $\delta = 19.36$ ( $\text{CH}_2$ ), 20.87 ( $\text{CH}_2$ ), 33.34 ( $\text{CH}_2$ ), 35.38 ( $\text{CH}_2$ ), 38.87 ( $\text{CH}_2$ ), 47.99 ( $\text{CH}_2$ ), 50.21 ( $\text{CH}_3$ ), 51.80 (CH), 53.10 (CH), 54.63 ( $\text{CH}_3$ ), 57.94 (C), 64.72 (CH), 88.62 (C), 140.63 (C), 158.81 (C), 168.94 (C=O), 210.67 (3 CO); Elementaranalyse: ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{FeNO}_6$ : C 54.96, H 5.10, N 3.37; gef.: C 54.92, H 5.06, N 3.51
<b>8</b> :	$^{13}\text{C}$ -NMR und DEPT (100 MHz, $\text{CDCl}_3$ ): $\delta = 19.96$ ( $\text{CH}_2$ ), 27.09 ( $\text{CH}_2$ ), 32.09 ( $\text{CH}_2$ ), 36.49 ( $\text{CH}_2$ ), 38.57 (C), 44.44 ( $\text{CH}_3$ ), 50.27 ( $\text{CH}_3$ ), 51.71 (CH), 53.90 (CH), 54.43 ( $\text{CH}_3$ ), 60.76 (CH), 64.42 (CH), 85.23 (C), 140.58 (C), 161.36 (C), 170.08 (C=O), 211.26 (3 CO)
<b>10a</b> :	$^{13}\text{C}$ -NMR und DEPT (100 MHz, $\text{CDCl}_3$ ): $\delta = 20.41$ ( $\text{CH}_2$ ), 22.94 ( $\text{CH}_2$ ), 23.02 ( $\text{CH}_2$ ), 32.04 ( $\text{CH}_2$ ), 36.98 ( $\text{CH}_2$ ), 40.01 (C), 41.36 ( $\text{CH}_2$ ), 45.86 (CH), 50.32 ( $\text{CH}_3$ ), 54.11 (CH), 54.43 ( $\text{CH}_3$ ), 60.95 (CH), 66.45 (CH), 87.98 (C), 139.96 (C), 159.80 (C), 170.90 (C=O), 211.44 (3 CO); Elementaranalyse: ber. für $\text{C}_{20}\text{H}_{23}\text{FeNO}_6$ : C 55.96, H 5.40, N 3.26; gef.: C 56.21, H 5.41, N 3.49
<b>10b</b> :	$^{13}\text{C}$ -NMR und DEPT (100 MHz, $\text{CDCl}_3$ ): $\delta = 20.67$ ( $\text{CH}_2$ ), 23.42 (2 $\text{CH}_2$ ), 36.76 ( $\text{CH}_2$ ), 39.29 (C), 41.11 ( $\text{CH}_2$ ), 41.32 ( $\text{CH}_2$ ), 46.18 (CH), 50.31 ( $\text{CH}_3$ ), 53.17 (CH), 53.72 (CH), 54.40 ( $\text{CH}_3$ ), 66.15 (CH), 86.78 (C), 140.06 (C), 160.19 (C), 170.98 (C=O), 211.42 (3 CO); Elementaranalyse: ber. für $\text{C}_{20}\text{H}_{23}\text{FeNO}_6$ : C 55.96, H 5.40, N 3.26; gef.: C 56.10, H 5.38, N 3.49

Schema 3. Synthese des Spiroindolizidins **7** und des Spiroindols **8**.

wurde bereits für die Reaktion von Arylaminen mit **1** gefunden.<sup>[4, 6]</sup>

Die Regioselektivität der Spiroanellierung von **6** zum Spiroindolizidin **7** wird durch die chemische Verschiebung für das Signal des Spirokohlenstoffatoms bei  $\delta = 57.94$  deutlich (Tabelle 1), die für ein 1-Azaspiro[5.5]undecan-Grundgerüst charakteristisch ist.<sup>[4]</sup> Die Konfiguration von **7** wurde aus dem sterischen Anspruch des Tricarbonylisen-Fragments abgeleitet. Das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum des Spiroindols **8** mit einem Signal des Spirokohlenstoffatoms bei  $\delta = 38.58$  (Tabelle 1) deutete an, dass **8** ähnlich wie **5** ein Spiro[5.5]undecan-Grundgerüst enthält. Obwohl **8** ein zusätzliches stereogenes Zentrum aufweist, wurde es überraschenderweise als ein einheitliches Diastereomer erhalten. Die Konfiguration des Spiroindols **8** wurde durch eine Röntgenstrukturanalyse zweifelsfrei belegt (Abbildung 1).<sup>[8]</sup> Diese ergab, dass **8** durch eine Annäherung von **6** an **1** von der dem Tricarbonylisen-Fragment abgewandten Seite gebildet wurde. Darüber hinaus wurde die Konfiguration des neu generierten zusätzlichen stereogenen Zentrums C10 benachbart zum Spirokohlenstoffatom C9 bestimmt (kristallographische Nummerierung). Das angulare Proton an C10 ist *syn* relativ zum terminalen Kohlenstoffatom (C8) der koordinierten 4'-Methoxycyclohexa-2',4'-dien-Einheit orientiert.

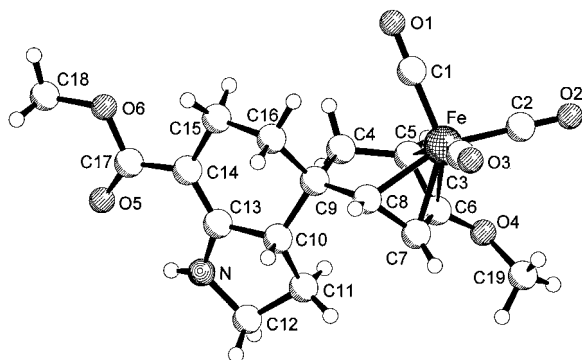
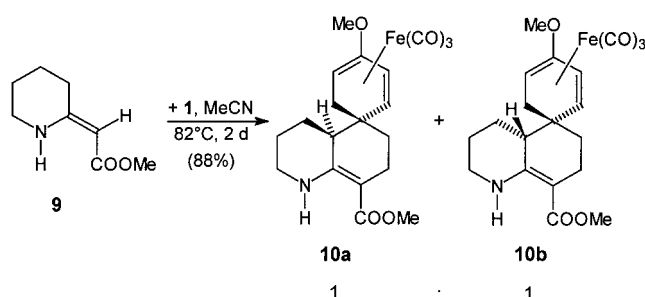


Abbildung 1. Molekülstruktur von **8** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å]: Fe-C5 2.122(2), Fe-C6 2.103(2), Fe-C7 2.042(2), Fe-C8 2.065(2), C5-C6 1.417(3), C6-C7 1.406(3), C7-C8 1.431(3).

Die Spiroanellierung des homologen 2-(Methoxycarbonylmethylen)piperidins **9**<sup>[9]</sup> mit dem Komplexsalz **1** liefert nach 2 Tagen in Acetonitril unter Rückfluss die diastereomeren Spirochinolin-Komplexe **10a** und **10b** in 88 % Ausbeute und einem Verhältnis von 1:1 (Schema 4).



Schema 4. Synthese der Spirochinoline **10**.

Die Zuordnungen der Strukturen der Spirochinoline **10** basieren auf den charakteristischen <sup>13</sup>C-NMR-Spektren mit Signalen für die Spirokohlenstoffatome bei  $\delta = 40.01$  für **10a** und  $\delta = 39.29$  für **10b** (Tabelle 1), die wiederum auf eine Spiro[5.5]undecan-Substruktur hindeuten. Die Röntgenstrukturanalysen von **10a** und **10b** bestätigen zweifelsfrei, dass beide Verbindungen ein Spiro[chinolin-5,1'-cyclohexan]-Grundgerüst mit einer relativ zum Tricarbonyleisen-Fragment *anti*-orientierten vinylogenen Urethan-Einheit aufweisen. Beide Komplexe unterscheiden sich lediglich in der Konfiguration am zusätzlichen stereogenen Zentrum C10 (Abbildung 2).<sup>[8]</sup> So hat **10a** eine dem Spiroindol **8** entsprechende stereochemische Anordnung, mit dem angularen Proton an C10 *syn* relativ zum terminalen Kohlenstoffatom (C8) der koordinierten 4'-Methoxycyclohexa-2',4'-dien-Einheit, während in **10b** diese stereochemische Beziehung *anti* ist.

Um die Nützlichkeit dieser spirocyclischen Tricarbonyleisen-Komplexe für weitere Reaktionen zu demonstrieren, wurde das Spiroindolizidin **7** durch Reaktion mit wasserfreiem Trimethylamin-*N*-oxid in Aceton unter Rückfluss glatt in den entsprechenden freien Liganden **11** überführt (Schema 5).<sup>[10]</sup> Die Hydrolyse des Enolethers mit Oxalsäure in wässrigem Methanol<sup>[2b]</sup> lieferte das Spirocyclohexenon **12**, das ein viel versprechendes Substrat für weitere Funktionalisierungen durch nucleophile Additionen darstellt.

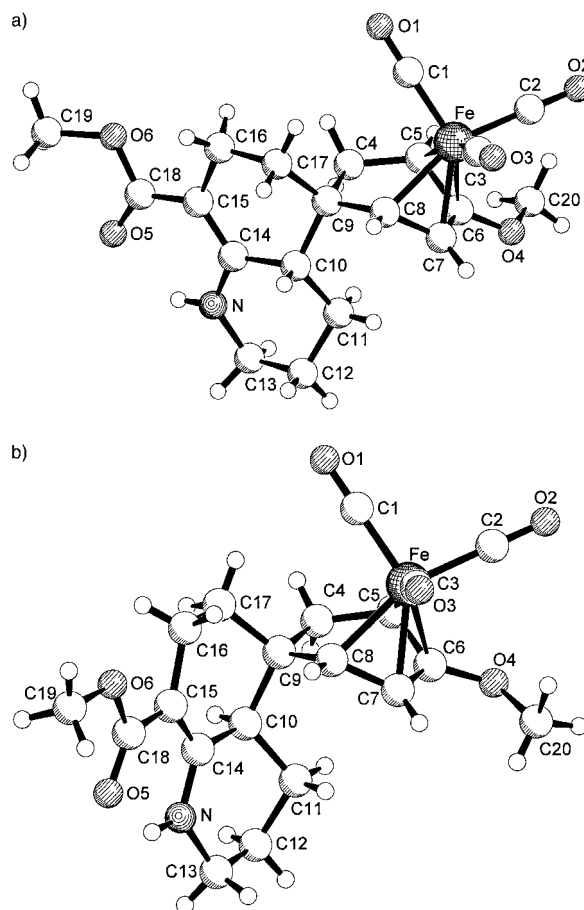
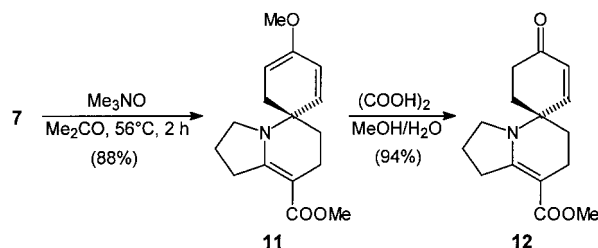


Abbildung 2. a) Molekülstruktur von **10a** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å]: Fe-C5 2.110(3), Fe-C6 2.111(3), Fe-C7 2.042(3), Fe-C8 2.088(3), C5-C6 1.417(4), C6-C7 1.402(4), C7-C8 1.427(4). b) Molekülstruktur von **10b** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å]: Fe-C5 2.115(2), Fe-C6 2.102(2), Fe-C7 2.048(2), Fe-C8 2.082(2), C5-C6 1.419(3), C6-C7 1.402(2), C7-C8 1.434(2).



Schema 5. Umwandlung des Komplexes **7** zum Spirocyclohexenon **12**.

Die hier beschriebene Methode eröffnet einen leichten Zugang zu einer großen Zahl von carbo- und heterospirocyclischen Ringsystemen für die Synthese biologisch aktiver Verbindungen. Durch die asymmetrische katalytische Komplexierung der entsprechenden Dien-Vorstufe für **1** sind enantioselektive Synthesen der Produkte möglich.<sup>[11]</sup>

Eingegangen am 13. September 1999 [Z14003]

[1] A. J. Pearson, *Acc. Chem. Res.* **1980**, *13*, 463; H.-J. Knölker, *Synlett* **1992**, 371; A. J. Pearson, *Iron Compounds in Organic Synthesis*, Academic Press, London, **1994**, Kap. 4 und 5; R. Grée, J. P. Lellouche in *Advances in Metal-Organic Chemistry*, Vol. 4 (Hrsg.: L. S. Liebes-

- kind), JAI, Greenwich, CT, **1995**, S. 129; H.-J. Knölker, *Chem. Soc. Rev.* **1999**, 28, 151.
- [2] a) A. J. Pearson, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1979**, 1255; A. J. Pearson, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1980**, 400; A. J. Pearson, M. Chandler, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1980**, 2238; b) A. J. Pearson, D. C. Rees, *Tetrahedron Lett.* **1980**, 21, 3937; A. J. Pearson, P. Ham, D. C. Rees, *Tetrahedron Lett.* **1980**, 21, 4637; A. J. Pearson, P. Ham, D. C. Rees, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1982**, 489.
- [3] H.-J. Knölker, R. Boese, K. Hartmann, *Angew. Chem.* **1989**, 101, 1745; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, 28, 1678.
- [4] H.-J. Knölker, R. Boese, K. Hartmann, *Tetrahedron Lett.* **1991**, 32, 1953.
- [5] C. Guillou, F. Bintein, J.-P. Biron, C. Thal, *Tetrahedron Lett.* **1999**, 40, 4331.
- [6] H.-J. Knölker, K. Hartmann, *Synlett* **1991**, 428.
- [7] A. Eschenmoser, *Quart. Rev.* **1970**, 24, 366; L. F. Tietze, T. Eicher, *Reaktionen und Synthesen*, Thieme, Stuttgart, **1991**, S. 180.
- [8] Kristallstrukturanalysen: **8**:  $C_{19}H_{21}FeNO_6$ ,  $M_r = 415.22 \text{ g mol}^{-1}$ , monoklin, Raumgruppe  $P2_1/n$ ,  $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ,  $a = 10.401(2)$ ,  $b = 11.480(4)$ ,  $c = 16.260(3) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 108.26(2)^\circ$ ,  $V = 1843.7(8) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.496 \text{ g cm}^{-3}$ ,  $\mu = 0.831 \text{ mm}^{-1}$ ,  $T = 293(2) \text{ K}$ ,  $\theta$ -Bereich:  $5.22 - 28.09^\circ$ ; 4118 unabhängige Reflexe; Volle-Matrix-kleinste-Fehlerquadrate-Verfeinerung;  $R$ -Werte [ $I > 2\sigma(I)$ ]:  $R_1 = 0.0443$ ,  $wR_2 = 0.1001$ ; max. Restelektronendichte:  $0.419 \text{ e \AA}^{-3}$ . **10a**:  $C_{20}H_{23}FeNO_6$ ,  $M_r = 429.24 \text{ g mol}^{-1}$ , triklin, Raumgruppe  $P\bar{1}$ ,  $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ,  $a = 8.232(4)$ ,  $b = 10.759(5)$ ,  $c = 12.318(5) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 74.98(3)$ ,  $\beta = 84.86(4)$ ,  $\gamma = 73.25(4)^\circ$ ,  $V = 1008.9(8) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 2$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.413 \text{ g cm}^{-3}$ ,  $\mu = 0.783 \text{ mm}^{-1}$ ,  $T = 293(2) \text{ K}$ ,  $\theta$ -Bereich:  $1.71 - 25.99^\circ$ ; 3966 unabhängige Reflexe; Volle-Matrix-kleinste-Fehlerquadrate-Verfeinerung;  $R$ -Werte [ $I > 2\sigma(I)$ ]:  $R_1 = 0.0408$ ,  $wR_2 = 0.1036$ ; max. Restelektronendichte:  $0.431 \text{ e \AA}^{-3}$ . **10b**:  $C_{20}H_{23}FeNO_6$ ,  $M_r = 429.24 \text{ g mol}^{-1}$ , monoklin, Raumgruppe  $C2/c$ ,  $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ,  $a = 19.630(10)$ ,  $b = 15.928(11)$ ,  $c = 15.375(5) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 124.12(2)^\circ$ ,  $V = 3979.8(37) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 8$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.433 \text{ g cm}^{-3}$ ,  $\mu = 0.773 \text{ mm}^{-1}$ ,  $T = 293(2) \text{ K}$ ,  $\theta$ -Bereich:  $1.79 - 27.50^\circ$ ; 4473 unabhängige Reflexe; Volle-Matrix-kleinste-Fehlerquadrate-Verfeinerung;  $R$ -Werte [ $I > 2\sigma(I)$ ]:  $R_1 = 0.0384$ ,  $wR_2 = 0.1075$ ; max. Restelektronendichte:  $0.372 \text{ e \AA}^{-3}$ . Programme: G. M. Sheldrick, SHELXS-86 (Göttingen, **1986**), SHELXL-93 (Göttingen, **1993**); E. Keller, SCHAKAL-97 (Freiburg, **1997**). Die kristallographischen Daten (ohne Strukturaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no.“ CCDC-134504 (**8**), -134505 (**10a**) und -134506 (**10b**) beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).
- [9] P. H. Lambert, M. Vaultier, R. Carrié, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1982**, 1224; N. Knouzi, M. Vaultier, R. Carrié, *Bull. Chim. Soc. Fr.* **1985**, 815; N. Khokhi, M. Vaultier, R. Carrié, *Tetrahedron* **1987**, 43, 1811.
- [10] Y. Shvo, E. Hazum, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1974**, 336; H.-J. Knölker, *J. Prakt. Chem.* **1996**, 338, 190.
- [11] H.-J. Knölker, H. Hermann, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 363; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 341; H.-J. Knölker, P. Gonser, T. Koegler, *Tetrahedron Lett.* **1996**, 37, 2405; H.-J. Knölker, H. Goesmann, H. Hermann, D. Herzberg, G. Rohde, *Synlett* **1999**, 421; H.-J. Knölker, H. Hermann, D. Herzberg, *Chem. Commun.* **1999**, 831.

## Dialkylaminoethyl-funktionalisierte *ansa*-Zirconocendichloride: Prækatalysatoren zur Steuerung der Molekulargewichtsverteilung von Polyethylen\*\*

Christian Müller, Dieter Lilge, Marc Oliver Kristen\* und Peter Jutzi\*

Professor Reinhard Schmutzler zum 65. Geburtstag gewidmet

Die Synthese von Metallocenderivaten, die sich in Kombination mit Methylalumoxan (MAO) als Katalysatoren für die Polymerisation von  $\alpha$ -Olefinen einsetzen lassen, ist derzeit Gegenstand zahlreicher Forschungsarbeiten. Besonderes Augenmerk wird dabei auf die Gestaltung der Koordinationssphäre am jeweiligen Metallzentrum gelegt: Variationen im Substitutionsmuster und die Verknüpfung von Cyclopentadienylliganden machen ein Maßschneidern dieser Single-Site-Katalysatoren möglich. Damit lassen sich Polymerparameter wie z.B. stereochemische Mikrostruktur (Taktizität), Molekulargewichtsverteilung, Kristallinität und Copolymerereinbau gezielt beeinflussen.<sup>[1,2]</sup> Für die Entwicklung zukünftiger Materialien auf Polyolefinbasis spielt diese neue Generation an Katalysatoren damit eine entscheidende Rolle.

Die mit  $[Cp_2ZrCl_2]/MAO$ -Katalysatoren erreichten Molekulargewichte liegen für Polyethylen (PE) zwischen etwa 100 000 und 1 000 000  $\text{g mol}^{-1}$ , für Polypropylen hingegen bei 200–1000  $\text{g mol}^{-1}$ . Während Polymere aus klassischen heterogenen Ziegler-Natta-Polymerisationen breite Molekulargewichtsverteilungen mit hohen Polydispersitätswerten von  $M_w/M_n = 5 - 10$  aufweisen, produzieren Single-Site-Metallocenkatalysatoren in der Regel Polyolefine mit unimodaler Molekulargewichtsverteilung und einer Polydispersität von ca. 2. Dabei gibt es keine Unterschiede zwischen unverbrückten, verbrückten oder am Cyclopentadienylliganden substituierten Systemen.<sup>[1a,3]</sup>

Wir berichten hier über die MAO-aktivierte Polymerisation von Ethylen mit aminofunktionalisierten *ansa*-Zirconocendichloriden.<sup>[4]</sup> Mit diesen Systemen ist es erstmals möglich, die Molekulargewichtsverteilung von Polyethylen gezielt zu steuern. Mit nur einem Prækatalysator lässt sich sowohl hochmolekulares als auch niedermolekulares Polyethylen mit einer klassischen unimodalen Molekulargewichtsverteilung herstellen; des Weiteren gelingt es, eine bimodale Molekulargewichtsverteilung mit variablen Anteilen an hoch- und niedermolekularen Polymerketten zu erhalten.

[\*] Prof. Dr. P. Jutzi, Dipl.-Chem. C. Müller  
Fakultät für Chemie der Universität  
Universitätsstraße 25, 33615 Bielefeld (Deutschland)  
Fax: (+49) 521-106-6026  
E-mail: peter.jutzi@uni-bielefeld.de  
Dr. M. O. Kristen, Dr. D. Lilge  
BASF Aktiengesellschaft, Kunststofflaboratorium  
Forschung Polyolefine  
67056 Ludwigshafen (Deutschland)

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, von der Universität Bielefeld und vom Fond der Chemischen Industrie gefördert. Wir danken der Witco-GmbH, Bergkamen, für großzügige Spenden an Methylalumoxan und Herrn Prof. Dr. C. Janiak, Universität Freiburg, für wertvolle technische Unterstützung.