

- [1] B. M. Trost, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 285–307; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 259–281.
- [2] Ausgewählte Übersichtsartikel: a) R. H. Grubbs, S. J. Miller, G. C. Fu, *Acc. Chem. Res.* **1995**, *28*, 446–452; b) M. Schuster, S. Blechert, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2124–2145; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 2036–2056; c) S. K. Armstrong, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* **1998**, 371–388; d) R. H. Grubbs, S. Chang, *Tetrahedron* **1998**, *54*, 4413–4445; e) A. F. Noels, A. Demonceau, *J. Phys. Org. Chem.* **1998**, *11*, 602–609; f) U. K. Pandit, H. S. Overleef, B. C. Borer, H. Bieräugel, *Eur. J. Org. Chem.* **1999**, 959–968; g) A. J. Phillips, A. D. Abell, *Aldrichimica Acta* **1999**, *32*, 75–90; h) A. Fürstner, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 3140–3172; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 3012–3043.
- [3] R. R. Schrock, J. S. Murdzek, G. C. Bazan, J. Robbins, M. DiMare, M. O'Regan, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 3875–3886.
- [4] S. T. Nguyen, R. H. Grubbs, J. W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 9858–9859.
- [5] a) 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; b) P. Schwab, R. H. Grubbs, J. W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 100–110.
- [6] Neuere Berichte über wohldefinierte Rutheniumalkylenkatalysatoren: a) M. Scholl, T. M. Trnka, J. P. Morgan, R. H. Grubbs, *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 2247–2250; b) M. Scholl, S. Ding, C. W. Lee, R. H. Grubbs, *Org. Lett.* **1999**, *1*, 953–956; c) J. Huang, E. D. Stevens, S. P. Nolan, J. L. Petersen, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 2674–2678; d) L. Jafarpour, J. Huang, E. D. Stevens, S. P. Nolan, *Organometallics* **1999**, *18*, 3760–3763; e) L. Jafarpour, H.-J. Schanz, E. D. Stevens, S. P. Nolan, *Organometallics* **1999**, *18*, 5416–5419; f) T. Weskamp, W. C. Schattenmann, M. Spiegler, W. A. Herrmann, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 2631–2633; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 2490–2493 (Korrigendum: *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 277; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 262); g) T. Weskamp, F. J. Kohl, W. Hieringer, D. Gleich, W. A. Herrmann, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 2573–2576; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 2416–2419; h) S. M. Hansen, M. A. Q. Volland, F. Rominger, F. Eisenträger, P. Hofmann, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 1360–1364; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 1273–1276; i) A. Fürstner, M. Picquet, C. Bruneau, P. H. Dixneuf, *Chem. Commun.* **1998**, 1315–1316.
- [7] S. T. Nguyen, R. H. Grubbs, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *497*, 195–200.
- [8] M. Ahmed, A. G. M. Barrett, D. C. Braddock, S. M. Cramp, P. A. Procopiou, *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 8657–8662.
- [9] Die Verwendung von überkritischem CO<sub>2</sub> als Reaktionsmedium für Olefinmetathesen könnte die Katalysatorabtrennung und -wiederverwendung erleichtern: A. Fürstner, D. Koch, K. Langemann, W. Leitner, C. Six, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2562–2565; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 2466–2469.
- [10] J. A. Tallarico, P. J. Bonitatebus, M. L. Snapper, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 7157–7158.
- [11] J. S. Kingsbury, J. P. A. Harrity, P. J. Bonitatebus, A. H. Hoveyda, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 791–799.
- [12] Übersichten über die Verwendung von löslichen polymergebundenen Reagentien und Katalysatoren siehe: a) D. J. Gravert, K. Janda, *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 489–510; b) C. W. Harwig, D. J. Gravert, K. Janda, *Chemtracts: Org. Chem.* **1999**, *12*, 1–26; c) P. Wentworth, K. Janda, *Chem. Commun.* **1999**, 1917–1924.
- [13] Koordinierende Solventien wie Diethylether, Dioxan und THF werden selten bei Olefinmetathesen verwendet, und der Katalysator **1b** ist in polaren, aprotischen Solventien wie DMSO und DMF inaktiv. Dies weist ebenfalls auf den potentiellen schädlichen Einfluss hin.
- [14] S. P. Douglas, D. M. Whitfield, J. J. Krepinsky, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 5095–5096.
- [15] Im Unterschied zu den vielen beschriebenen Kupplungen von Aminen und Alkoholen mit einer Säurefunktion an PEG war die Kupplung des Phenols **8** an den Bernsteinsäurelinker von **9** recht langsam. Unter optimierten Bedingungen (8 Äquiv. DCC, 4 Äquiv. **8** sowie 0.4 Äquiv. DMAP, siedendes Dichlormethan) wurde **10** mit einer Beladung von 0.1 mmol g<sup>-1</sup> erhalten, was einem 50-prozentigen Umsatz der freien Säuregruppen in **9** entspricht.

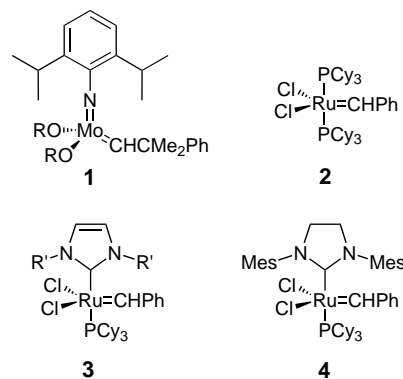
- [16] Alle Umsetzungen, darunter das Verdampfen der Reaktionslösungsmittel, das Ausfällen, Filtrieren sowie das Waschen mit Diethylether, wurden an Luft durchgeführt.
- [17] Beispiele für Ringschlussmetathesen von siliciumhaltigen Verbindungen: a) S. Chang, R. H. Grubbs, *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 4757–4760; b) J. H. Cassidy, S. P. Marsden, G. Stemp, *Synlett* **1997**, 1411–1413; c) P. A. Evans, V. S. Murthy, *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 6768–6769.
- [18] M. Ulman, R. H. Grubbs, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 7202–7207.
- [19] T. A. Kirkland, D. M. Lynn, R. H. Grubbs, *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 9904–9909.

## Synthese und Anwendung eines permanent immobilisierten Olefinmetathese-Katalysators\*\*

Stephan C. Schürer, Simon Gessler, Nicole Buschmann und Siegfried Blechert\*

Die Olefinmetathese<sup>[1]</sup> hat die organische Synthese insbesondere durch die Verfügbarkeit definierter homogener Katalysatoren wie **1**<sup>[2]</sup> und **2**<sup>[3]</sup> nachhaltig beeinflusst (Schema 1). Das Potential der Ringschlussmetathese (RCM) zum Aufbau kleiner, mittlerer und großer Ringe ist heute allgemein bekannt.<sup>[1]</sup> Viele weitere Anwendungen der Katalysatoren **1** und **2** in Kreuzmetathesen,<sup>[4]</sup> Ringöffnungsmetathesen<sup>[5]</sup> sowie Umlagerungsreaktionen<sup>[6]</sup> wurden bisher beschrieben.

Aufgrund seiner hohen Stabilität und Toleranz gegenüber funktionellen Gruppen ist der Katalysator **2** besonders populär. Dennoch sind mit der Verwendung von homogenen Katalysatoren auch Nachteile verbunden. Die Abtrennung



Schema 1. Metathesekatalysatoren. R = CMe(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>; R' = iPr, Cy, Mes; Cy = Cyclohexyl; Mes = 2,4,6-Me<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>.

[\*] Prof. S. Blechert, S. C. Schürer, S. Gessler, N. Buschmann  
Institut für Organische Chemie  
Technische Universität Berlin, Sekr. C3  
Straße des 17. Juni 135, 10623 Berlin (Deutschland)  
Fax: (+49) 30-314-23619  
E-mail: Blechert@chem.tu-berlin.de

[\*\*] Diese Arbeit wurde durch den Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. S.G. und N.B. danken dem Graduiertenkolleg „Synthetische, mechanistische und reaktionstechnische Aspekte von Metallkatalysatoren“ für ihre Doktorandenstipendien.

der gefärbten Rutheniumkomplexe von den Reaktionsprodukten ist oft schwierig, und Rutheniumreste können Probleme wie Olefinisomerisierung oder Zersetzung der Produkte verursachen und außerdem zu erhöhter Toxizität der Endprodukte führen. Neben der Katalysatorabtrennung<sup>[7]</sup> wurde die Wiederverwertung des Rutheniumkatalysators untersucht.<sup>[8]</sup> Die Immobilisierung eines Metathesekatalysators an einem unlöslichen Polymer würde die effiziente Abtrennung des Katalysators durch einfache Filtration erlauben. Grubbs et al. stellten Rutheniumkomplexe vor, die über polystyrolgebundene Phosphanliganden fixiert und in der lebenden Polymerisation verwendet wurden;<sup>[9]</sup> Barrett und Mitarbeiter beschrieben einen „Boomerang“-Katalysator, der durch Reaktion aus **2** mit Vinylpolystyrol erhalten wurde.<sup>[10]</sup> Dieser Präkatalysator geht im Verlauf der Reaktion in Lösung und kann durch das Polymer wieder abgefangen werden.

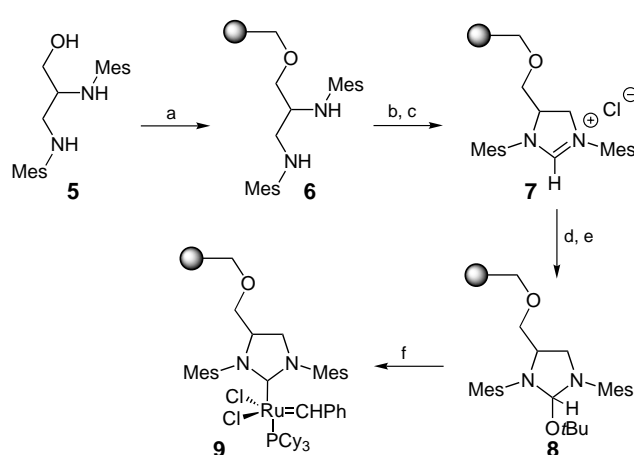
Weiterer Entwicklungsbedarf auf diesem Gebiet führte uns zu einem alternativen Ansatz, einen Metathesekatalysator effizient zu immobilisieren. Hier beschreiben wir das Potential dieses Katalysators durch seine Anwendung bei verschiedenen Metathesetypen.

Unlängst wurden die neuen Ruthenium-Alkylidenkomplexe **3**<sup>[11]</sup> und **4**<sup>[12]</sup> vorgestellt, die N-heterocyclische Carbene (NHCs) als Liganden tragen (Schema 1). Diese Katalysatoren zeigen eine erhöhte Metatheseaktivität, vergleichbar mit der von **1**, und weisen gleichzeitig die bemerkenswerte Luft- und Wasserstabilität von **2** auf.<sup>[12, 13]</sup>

Aufgrund der gegenüber der von Phosphanen stärkeren Lewis-Basizität der NHC-Liganden wurde die Dissoziation eines Phosphanliganden in **3** oder **4** als einleitender Schritt im Mechanismus der Olefinmetathese vorgeschlagen, wobei der NHC-Ligand am Rutheniumzentrum gebunden bleibt.<sup>[11a]</sup> Das gesättigte 4,5-Dihydroimidazolcarben (in Komplex **4**) ist noch Lewis-basischer als das Imidazolcarben (in Komplex **3**). Deshalb sollte ein permanent immobilisierter und hoch aktiver Metathesekatalysator erhalten werden, wenn **4** über seinen NHC-Liganden an einen polymeren Träger fixiert würde.

Solch ein festphasengebundener Rutheniumkomplex sollte aus **2** durch Ligandenaustausch analog zur Synthese des löslichen Katalysators **4** zugänglich sein.<sup>[12a]</sup> Dieser Ansatz erfordert die Synthese einer immobilisierten Ligandenvorstufe, die ausgehend vom Diamin **5** erhalten wurde. **5** kann aus 2,3-Dibrom-1-propanol und 2,4,6-Trimethylanilin hergestellt werden.<sup>[14]</sup> Die Anbindung von **5** über eine Etherbindung an Merrifield-Polystyrol (1 % Divinylbenzol (DVB)) zu **6** gelang nach Deprotonierung der Hydroxygruppe quantitativ, wie durch CHN-Analyse bestätigt wurde (Schema 2). Anschließend wurde **6** unter sauren Bedingungen cyclisiert. Nach Anionenaustausch wurde so das festphasengebundene 3,4-Dimesityl-4,5-dihydroimidazoliumchlorid **7** erhalten.

Nach Behandlung mit TMSOTf/Lutidin wurde **7** in das entsprechende 2-*tert*-Butoxy-4,5-dihydroimidazolin **8** (orangefarbenes Polymer) überführt (TMSOTf = Me<sub>3</sub>SiOSO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>). 2-Alkoxy-imidazolidine gehen bei erhöhter Temperatur eine  $\alpha$ -Eliminierung ein und können deshalb als geschützte Carbene betrachtet werden.<sup>[15]</sup> So wurde in Analogie zur Synthese des löslichen Komplexes **4**<sup>[12a]</sup> **8** in situ in Gegenwart von **2** entschützt und der gewünschte 1,3-Dimesityl-4,5-dihydroimi-



Schema 2. Synthese des festphasengebundenen Katalysators **9**. a) 1.0 Äquiv. KOtBu, DMF, RT, 20 min, dann 0.5 Äquiv. Merrifield-Polystyrol (1 % DVB), TBAI, DMF, 60 °C, 12 h; b) HC(OMe)<sub>3</sub>, HCO<sub>2</sub>H, Toluol, 100 °C, 100 mbar, 15 h; c) 0.1 M HCl in THF, RT, 5 min; d) TMSOTf, 2,6-Lutidin, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, RT, 30 min; e) KOtBu, THF, RT, 60 min; f) 1.5 Äquiv. **2**, Toluol, 70–80 °C, 60 min. TBAI = Tetrabutylammoniumiodid.

dazolin-2-yliden-Rutheniumkomplex **9** als bräunlich-violettes Material erhalten. Die vorgestellte vierstufige Synthese ist besonders effizient, weil alle Reaktionsschritte an fester Phase ausgeführt werden. Der polymergebundene Katalysator **9** wurde so in Beladungen zwischen 0.14 und 0.40 mmol g<sup>-1</sup> (bestimmt durch Elementaranalyse und Massenzunahme) in Abhängigkeit von der Anfangsbeladung des eingesetzten Merrifield-Polymers (0.50 bis 0.90 mmol g<sup>-1</sup>) erhalten.

Als erster Test wurde unter Verwendung von 5 Mol-% des Katalysators **9** Diallylmalonsäurediethylester cyclisiert. Bei 45 °C in CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> ist die Reaktion nach 40 min beendet. Das RCM-Produkt wurde nach Filtration und Einengen als farbloses Öl isoliert. Mit dem löslichen Katalysator **4** ist diese Reaktion in weniger als 5 Minuten vollständig, was nahelegt, dass schnelle Metathesereaktionen bei Verwendung des immobilisierten Katalysators **9** diffusionskontrolliert verlaufen.

Wir führten nun verschiedene Metathesereaktionen mit jeweils 5 Mol-% des festphasengebundenen Katalysators **9** durch (Tabelle 1). Das Substrat **10** cyclisierte sauber zu **11** und wurde als farbloses Öl isoliert. Entsprechend wurde das Pyrrolinderivat **13** aus **12** erhalten. Der Einsatz des festphasengebundenen Katalysators **9** bei der RCM von **14** lieferte den siebengliedrigen Heterocyclus **15** ohne weitere Reinigung in Form farbloser Kristalle. Das Macrolacton **17** wurde in 80 % Ausbeute aus dem acyclischen Ester **16** erhalten. Wir testeten auch die Eignung von **9**, andere Metathesetypen als die RCM zu katalysieren. Zum Beispiel konnte das Triolefin **18** mit 5 Mol-% Katalysator **9** durch doppelten Ringschluss sauber zu **19** umgesetzt werden (Tabelle 1, Nr. 5). Das enantiomerenreine Dien **20** wurde unter Verwendung von **9** in Gegenwart von Ethylen quantitativ zu **21** umgelagert und kristallisierte direkt nach Einengen des Filtrates als farbloser Feststoff.

**9** katalysiert auch Kreuzmetathesen, wie durch die atomökonomische In-En-Metathese<sup>[16]</sup> des Acetylens **22** mit Allyl-

Tabelle 1. Ergebnisse der Metathesereaktionen unter Verwendung des Katalysators **9**.<sup>[a]</sup>

Nr.	Substrat	Produkt	Ausb. [%]
1			100
2			90
3			100
4			80
5			100
6 <sup>[b]</sup>			100
7			100
8			80

[a] Alle Reaktionen wurden unter Standardbedingungen (5 Mol-% **9**, 45 °C, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 12–18 h) durchgeführt. [b] Die Reaktion wurde in Gegenwart von Ethylen durchgeführt. E = Estergruppe, Tr = Triphenylmethyl, Ts = *p*-Toluolsulfonyl, Ns = *p*-Nitrobenzolsulfonyl, TBS = *tert*-Butyldimethylsilyl.

trimethylsilan **23** zum 1,3-disubstituierten Butadien **24** demonstriert wurde (Nr. 7). Nach vollständigem Umsatz von **22** wurde **24** als Isomerenmischung (<sup>1</sup>H-NMR-Analyse) nach Filtration und Entfernen des flüchtigen Allylsilans **23** im Vakuum erhalten. Die gegenüber der von **2** erhöhte Aktivität des Katalysators **9** konnte durch die In-En-Kreuzmetathese des sterisch gehinderten Cyclohexylacetyls **25** mit Allylsilan **23** demonstriert werden (Nr. 8). Bei dieser Reaktion wird mit **2** kein Produkt erhalten. Unter Verwendung von **9** wurde das Dien **26** in hoher Ausbeute als farbloses Öl nach Filtration und Entfernen der nicht umgesetzten flüchtigen Edukte im Vakuum erhalten.

Besondere Beachtung verdient die einfache Handhabung des Katalysators **9**. Die Metatheseprodukte können in hoher Reinheit (NMR-Analyse) nach einfacher Filtration als dem einzigen Reinigungsschritt isoliert werden. Dies sollte eine Automatisierung erlauben und macht **9** besonders für kombinatorische Anwendungen interessant.

Neben dem Studium verschiedener Metathesetypen interessierte uns auch die Wiederverwertbarkeit des Katalysators **9**. Dazu haben wir verschiedene Herstellungsbedingungen (Reaktionszeit, Konzentration, Temperatur) sowie die Beladung variiert. Für die ersten Metathesestudien haben wir das Substrat **14** gewählt. Wir erhielten dabei unterschiedliche Ergebnisse. Im günstigsten Fall konnte **9** mit einer Beladung von 0.14 mmol g<sup>-1</sup> viermal zur vollständigen Cyclisierung von **14** verwendet werden. Dabei wurde **14** in 0.025 M Konzentration in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> mit 5 Mol-% **9** bis zum vollständigen Umsatz unter Rückfluss erhitzt und der Katalysator durch Filtration unter inerten Bedingungen zurückgewonnen. Die Reaktionszeiten erhöhten sich dabei von 1.5 h im ersten Lauf über 4 h im zweiten bis 12 h im dritten und letztlich 2 Tage im vierten Lauf.

### Experimentelles

Synthese von **9**: 2.0 g Polymer **6** (Beladung 0.50–0.70 mmol g<sup>-1</sup>) wurden in 40 mL Toluol, 10 mL (91 mmol) Ameisensäureorthomethylester und 0.5 mL (13 mmol) Ameisensäure 15 h bei 100 °C im Vakuum (100 mbar) geschüttelt. Das Polymer wurde dann durch Filtration isoliert, gewaschen (2 × CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, MeOH, THF, 3 × 0.1 M HCl in THF, 3 × THF, 3 × MeOH, 3 × CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 2 × MeOH, 2 × CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 2 × Pentan) und getrocknet. Die IR-Analyse ergab vollständige Cyclisierung. Das resultierende Polymer **7** wurde dann 30 min in 30 mL einer CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-Lösung geschüttelt, die 0.2 M TMSOTf und 0.3 M 2,6-Lutidin enthielt, danach erfolgten Filtration und Waschen (3 × CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 2 × Pentan, 3 × CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 2 × Pentan). Der Cappingsschritt wurde wiederholt. Dann wurde das Polymer in THF suspendiert (1 mL für 150 mg Träger) und 3 mL einer 1 M KO<sup>t</sup>Bu-Lösung in THF (für 150 mg Träger) zugegeben und langsam 1 h unter Ausschluss von Feuchtigkeit und Luft geschüttelt. Nach Filtration und Waschen (3 × THF) wurde 1 mL Toluol und 1.5 Äquiv. **2** (bezogen auf **7**) zugegeben und die Suspension 1 h auf 70–80 °C erhitzt. Das Polymer wurde dann abfiltriert, gewaschen (5 × Toluol, 3 × CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 2 × MeOH, 2 × CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 2 × MeOH, 2 × CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 3 × Pentan) und getrocknet und so **9** als violettbrauner Träger erhalten.

<sup>31</sup>P-NMR (202.5 MHz, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 28.4 (br); IR (KBr-Pressling):  $\tilde{\nu}$  = 1264 (br, m) cm<sup>-1</sup>.

Allgemeine Vorschrift für Metathesereaktionen unter Verwendung von **9**: Die Metatheseedukte wurden in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gelöst, 5 Mol-% des Katalysators **9** zugegeben und die Suspension 12–18 h auf 45 °C erwärmt. Die Produkte wurden als farbloses Öl bzw. Feststoff nach Filtrieren und Einengen isoliert. Alle neuen Verbindungen wurden vollständig charakterisiert (<sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR, IR, HR-MS).

Eingegangen am 6. April 2000 [Z14946]

- Übersichtsartikel: a) R. H. Grubbs, S. Chang, *Tetrahedron* **1998**, *54*, 4413–4450; b) A. Fürstner, *Top. Organomet. Chem.* **1998**, *1*, 37–72; c) M. Schuster, S. Blechert, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2124–2144; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 2036–2056; d) A. Fürstner, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 3140–3172; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 3012–3043.
- Ein Beispiel: G. C. Baznan, J. H. Oskam, H. N. Cho, L. Y. Park, R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 6899–6907.
- Ein Beispiel: P. Schwab, R. H. Grubbs, J. W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 100–110.
- Neuere Beispiele: a) O. Brümmer, A. Rückert, S. Blechert, *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 441–446; b) R. Roy, R. Dominique, S. K. Das, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 5408–5412; c) H. E. Blackwell, D. J. O'Leary, A. K. Chatterjee, R. A. Washenfelder, D. A. Bussmann, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 58–71.
- Neuere Beispiele: a) M. F. Schneider, N. Lucas, J. Velder, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 257–259; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 257–259; b) J. A. Tallarico, P. J. Bonitatebus, Jr., M. L. Snapper, *J. Am.*

- Chem. Soc.* **1997**, *119*, 7157–7158; c) R. Stragies, S. Blechert, *Synlett* **1998**, 169–170.
- [6] Neuere Beispiele: a) R. Stragies, S. Blechert, *Tetrahedron* **1999**, *55*, 8179–8188; b) J. A. Adams, J. G. Ford, P. J. Stamatou, A. H. Hoveyda, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 9690–9696.
- [7] a) H. D. Maynard, R. H. Grubbs, *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 4137–4140; b) L. A. Paquette, J. D. Schloss, I. Efremov, F. Fabris, F. Gallou, J. Méndez-Andino, J. Yang, *Org. Lett.* **2000**, *2*, 1259–1261.
- [8] J. S. Kingsbury, J. P. Harrity, P. J. Bonitatebus, Jr., A. H. Hoveyda, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 791–799.
- [9] S. T. Nguyen, R. H. Grubbs, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *497*, 195–200.
- [10] M. Ahmed, A. G. M. Barrett, D. C. Braddock, S. M. Cramp, P. A. Procopiou, *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 8657–8662.
- [11] a) T. Weskamp, F. J. Kohl, W. Hieringer, D. Gleich, W. A. Herrmann, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 2573–2576; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 2416–2419; b) J. Huang, E. D. Stevens, S. P. Nolan, J. L. Peterson, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 2674–2678.
- [12] a) M. Scholl, S. Ding, C. Woo Lee, R. H. Grubbs, *Org. Lett.* **1999**, *1*, 953–956; b) A. K. Chatterjee, R. H. Grubbs, *Org. Lett.* **1999**, *1*, 1751–1753.
- [13] a) M. Scholl, T. M. Trnka, J. P. Morgan, R. H. Grubbs, *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 2247–2250; b) L. Ackermann, A. Fürstner, T. Weskamp, F. J. Kohl, W. A. Herrmann, *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 4787–4790; c) A. Fürstner, O. R. Thiel, L. Ackermann, H.-J. Schanz, S. P. Nolan, *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 2204–2207.
- [14] L. Lajos, Z. Zubovics, M. Kurti, I. Schafer (Egyt Gyo. Gyar), DE-B 2916140, **1979** [*Chem. Abstr.* **1980**, *92*, 181226w].
- [15] B. Lachmann, H.-W. Wanzlick, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1969**, 729, 27–32.
- [16] R. Stragies, M. Schuster, S. Blechert, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2628–2630; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 2518–2520.

## Speciation in Lösung: massenspektrometrische Detektion von Silicatoligomeren in wässriger Lösung\*\*

Patrick Bussian, Frank Sobott, Bernhard Brutschy, Wolfgang Schrader und Ferdi Schüth\*

Die Untersuchung der ersten Stadien der Kristallisation (Nucleation) von Feststoffen aus Lösung ist eine der größten Herausforderungen in der Festkörperchemie. Um die resultierenden Eigenschaften von Festkörpern, wie Partikelgrößenverteilungen und Morphologien, kontrollieren zu können, ist es wichtig, die während der Kristallisation ablaufenden Prozesse besser zu verstehen. Eine detaillierte

Kenntnis der in Lösung vorliegenden Spezies ist daher unumgänglich.<sup>[1]</sup> Für solche Untersuchungen stehen allerdings nur wenige Analysetechniken, wie z.B. die NMR-Spektroskopie für bestimmte Kerne, zur Verfügung.

Die Massenspektrometrie könnte eine vielseitig einsetzbare Technik sein, da sie im Prinzip keine Einschränkung bezüglich der detektierbaren Elemente zeigt. Überraschenderweise gibt es jedoch nur wenige Veröffentlichungen, in denen die Massenspektrometrie zur Analyse von Kristallitvorstufen in Lösung eingesetzt wurde. Diese Arbeiten beschränken sich zudem meist auf die Untersuchung partiell hydrolysierter Alkoxidlösungen mit Alkohol als überwiegendem Lösungsmittelbestandteil.<sup>[2]</sup> Wir zeigen hier zum ersten Mal, dass oligomere Spezies in wässriger Lösung mit Hilfe der Massenspektrometrie zuverlässig untersucht werden können. Die Elektrospray-Ionisations-Massenspektrometrie (ESI-MS) wurde zur Untersuchung der Oligomerenverteilung in Silicatlösungen eingesetzt, da bei diesem System die Spezies mit <sup>29</sup>Si-NMR-Spektroskopie als unabhängiger Referenzmethode analysiert werden können. Weiterhin kann die ESI-MS neben der Identifikation der Oligomere möglicherweise auch Informationen zur Ladung und zum Hydrolysegrad der in Lösung vorliegenden Spezies geben. Neben der Verfügbarkeit der <sup>29</sup>Si-NMR-Spektroskopie als unabhängiger Analysetechnik wurde das Silicatesystem ausgewählt, da Oligomere bei der Zeolithsynthese,<sup>[3]</sup> in der Sol-Gel-Chemie<sup>[4]</sup> und in der Silsesquioxanchemie<sup>[2c, 5]</sup> eine wichtige Rolle spielen.

Frühere Untersuchungen zeigen, dass die Verteilung der Silicatoligomere von der Kettenlänge des eingesetzten Tetraalkylammonium-Gegenions abhängt.<sup>[3]</sup> Während Silicatlösungen, die Tetramethylammoniumhydroxid (TMAOH) enthalten, den Doppelvierring (D4R) stabilisieren, ist in Gegenwart von Tetraethylammoniumhydroxid (TEAOH) die Bildung des Doppeldreirings (D3R) bevorzugt. In Abbildung 1 sind ein typisches <sup>29</sup>Si-NMR-Spektrum sowie das zugehörige Negativ-Ionen-ESI-Massenspektrum einer Lösung von TMAOH und Silicat in Wasser/Methanol dargestellt. Das <sup>29</sup>Si-NMR-Spektrum zeigt einen hohen Anteil von D4R- (88.3 %), aber auch von D3R-Spezies (3.8 %) sowie das Monomer (3.0 %), das Dimer (1.2 %) sowie das lineare und das cyclische Trimer (1.6 %) und verschiedene Tetramere (1.5 %). Die im <sup>29</sup>Si-NMR-Spektrum detektierten Spezies korrelieren mit den im ESI-Massenspektrum gefundenen. Die relativen Intensitäten der den Spezies entsprechenden Peaks sind für beide Methoden in qualitativer Übereinstimmung. Allerdings ist die Intensitätsverteilung bei der ESI-MS abhängig von der Cone-Spannung und dem verwendeten Massenspektrometer (siehe unten), und eine vollständige Quantifizierung ist daher schwierig. Ausgehend vom einfach geladenen D4R-Oligomer mit  $m/z$  551 kann eine Serie von Peaks mit einer Verschiebung um  $\Delta(m/z)$  73 zu höheren Massen beobachtet werden. Diese können höher geladenen, kubischen Oktameren zugeordnet werden, die mit TMA<sup>+</sup>-Ionen komplexiert sind. Die Peakserie erstreckt sich bis zu  $m/z$  770, entsprechend einem vierfach negativ geladenen, mit drei TMA<sup>+</sup>-Ionen komplexierten D4R-Silicat. Die mit einem TMA<sup>+</sup>-Ion komplexierten, zweifach geladenen und die mit zwei TMA<sup>+</sup>-Ionen komplexierten, dreifach geladenen Spezies können bei  $m/z$  624 bzw. 697 detektiert werden.

[\*] Prof. Dr. F. Schüth, Dipl.-Chem. P. Bussian, Dr. W. Schrader  
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung  
Kaiser-Wilhelm-Platz 1, 45470 Mülheim an der Ruhr (Deutschland)  
Fax: (+49) 208-306-2995  
E-mail: schueth@mpi-muelheim.mpg.de

Dipl.-Chem. F. Sobott, Prof. Dr. B. Brutschy  
Institut für Physikalische und Theoretische Chemie  
Marie-Curie-Straße 11, 60439 Frankfurt am Main (Deutschland)

[\*\*] Frau I. Prieß (Frankfurt) und Herrn H. W. Klein (Mülheim) danken wir für die Messung der Massenspektren, Herrn M. T. Reetz für den Zugang zu seinem ESI-MS-Spektrometer und Frau P. Philipps für die Aufnahme der NMR-Spektren.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.wiley-vch.de/home/angewandte/> zu finden oder können beim Autor angefordert werden.