

Selektive Trimerisierung von α -Olefinen mit Triazacyclohexan-Komplexen des Chroms als Katalysatoren**

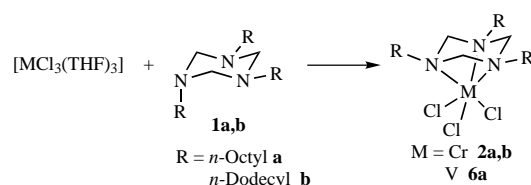
Randolf D. Köhn,* Matthias Haufe, Gabriele Kociok-Köhn, Siegfried Grimm, Peter Wasserscheid und Wilhelm Keim

Professor Herbert Schumann zum 65. Geburtstag gewidmet

Der Großteil von HDPE (HDPE = high density polyethylene) wird weltweit durch die Polymerisation von Ethen mit heterogenen Phillips-Katalysatoren hergestellt.^[1,2] Unter bestimmten Bedingungen zeigen diese auf $\text{CrO}_3/\text{SiO}_2$ basierenden Katalysatoren aber auch eine ungewöhnliche Selektivität zur Trimerisierung von Ethen zu 1-Hexen. Homogene Systeme aus einem Gemisch von Chromkomplexen, Pyrrolen und Aluminiumalkylen wurden zur selektiven Trimerisierung optimiert.^[3,4] Anders als bei den Ziegler-Natta-Systemen ist nur wenig über den Mechanismus und die aktiven Metallkomplexe in diesen Chromsystemen bekannt, auch wenn einige Modellsysteme einen Mechanismus mit intermediären Metallacyklen nahelegen.^[5,6] Kürzlich wurde über das System $[\text{Cp}^*\text{TiMe}_3]/\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ ($\text{Cp}^* = \text{C}_5\text{Me}_5$) berichtet, das zwei Ethen- und ein Styrolmolekül „co-trimerisieren“ kann.^[7] Solche Systeme zur selektiven Trimerisierung konnten aber bisher keine α -Olefine selektiv trimerisieren.

Wir untersuchen seit einigen Jahren die Koordinationschemie der N-substituierten 1,3,5-Triazacyclohexane **1**. Dabei haben wir einige CrCl_3 - und Chrom(III)-Alkyl-Komplexe sowie kationische Zink-Alkyl-Komplexe isolieren können,^[8] die Liganden mit kleinen N-Metall-N-Winkeln und daher mit besonders geringem sterischem Anspruch haben. Die Toluollöslichen *n*-Octyl- und *n*-Dodecyl-substituierten Komplexe **2a,b** können gemäß Schema 1 synthetisiert werden.^[8e]

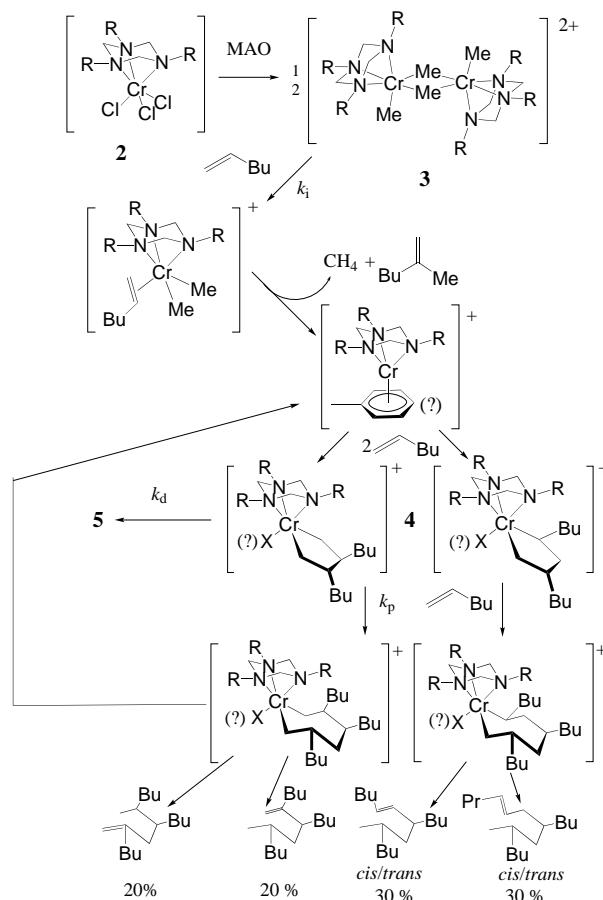
Nach Aktivierung mit Methylalumoxan (MAO) entsteht eine gelbgrüne Lösung, die Ethen polymerisieren und zu einem geringen Teil auch trimerisieren kann.^[8e] Jetzt haben wir gefunden, dass α -Olefine (Propen, 1-Hexen und Styrol) in einer neuartigen katalytischen Reaktion selektiv zu einem Isomerengemisch von Trimeren umgesetzt werden.^[9] Bei



Schema 1. Synthese der Komplexe **2** und **6**.

Raumtemperatur kommt die katalytische Trimerisierung nach einigen Stunden bei einem Umsatz von bis zu 80 % bei einer maximalen Cr-Konzentration von ca. 10 mM oder etwa 1000 Turnover (in reinem Hexen) zum Erliegen. Bei 0 °C kann eine Zersetzung des Katalysators unterdrückt werden und eine Trimerisierung mit einem Umsatz > 90 % gelingt innerhalb von einigen Tagen bei 2 °C. Das System ist hoch selektiv für α -Olefine; *cis*- und *trans*-Olefine sowie konjugierte Diene werden nicht trimerisiert. Donorfunktionalisierte Olefine wie auch Donor-Lösungsmittel desaktivieren das System.

Wir haben die Reaktion mit 1-Hexen detaillierter untersucht und unsere Beobachtungen stehen im Einklang mit dem von Briggs und Jolly vorgeschlagenen Trimerisierungsmechanismus über Metallacyklen (Schema 2).^[3,5] Danach wird **2** von MAO alkyliert, und nach der Abspaltung eines Methyl/Chlorid-Anions entsteht der kationische Komplex **3**. Nach Insertion des ersten Olefins wird nach β -H- und reduktiver



Schema 2. Vorgeschlagener Mechanismus für die Trimerisierung und Verteilung der Hauptisomere.

[*] Dr. R. D. Köhn
Department of Chemistry, University of Bath
Bath BA2 7AY (Großbritannien)
Fax: (+44) 1225-826231
E-mail: r.d.kohn@bath.ac.uk

Dr. M. Haufe, Dr. G. Kociok-Köhn
Institut für Anorganische und Analytische Chemie
Technische Universität Berlin
S. Grimm, Dr. P. Wasserscheid, Prof. Dr. W. Keim
Institut für Technische und Makromolekulare Chemie
RWTH Aachen

[**] Chemie der 1,3,5-Triazacyclohexan-Komplexe, 9. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Wir danken Prof. H. Schumann (TU Berlin) für Unterstützung und Prof. A. C. Filippou (HU Berlin) für Diffraktometer-Messzeit. – 8. Mitteilung: Lit. [8e].

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

Alkan-Eliminierung ein Chrom(i)-Komplex gebildet, der durch oxidative Addition den metallacyclischen „Steady-State“-Komplex **4** bildet. **4** kann im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt ein drittes Olefin insertieren. Das entstehende Metallacycloheptan ist dann instabil gegen β -H- und reduktive Alkan-Eliminierung zum Chrom(i)-Komplex, der nach schneller oxidativer Addition von zwei weiteren Olefinen wieder zu **4** reagiert. **4** zersetzt sich langsam zu dem definierten inaktiven Komplex **5**.

Neben nicht umgesetztem Monomer kann selektiv das Trimer isoliert werden. Die hauptsächlich gefundenen Isomere der Trimer-Produkte sind in Schema 2 gezeigt. Dimere oder Tetramere werden nur zu <1 % gefunden. Als Produkte der Initiierung können Methan und 2-Methyl-1-hexen durch NMR-Spektroskopie nachgewiesen werden.

Die homogene Reaktion kann durch UV/Vis- und NMR-Spektroskopie verfolgt werden. Das UV/Vis-Spektrum von **2** (720 und 510 nm) zeigt nach der Umsetzung zu **3** Absorptionsbanden bei 600 und 430 nm, die typisch für Chrom(III)-Verbindungen sind. **3** reagiert mit zugesetztem 1-Hexen innerhalb weniger Minuten zum Komplex **4** (620 und 430 nm), der sich dann innerhalb einiger Stunden zum Zersetzungsprodukt **5** (550 und <400 nm) umwandelt.

Der Paramagnetismus der Chromkomplexe erlaubt keine brauchbare Beobachtung der Katalyse durch ^1H - oder ^{13}C -NMR-Spektroskopie. Der Ring-deutериerte Komplex $[\text{D}_6]\text{-2a}$ kann jedoch gut durch ^2H -NMR-Spektroskopie verfolgt werden. η^3 -koordiniertes $[\text{D}_6]\text{-1a}$ zeigt einen Satz von zwei gleich intensiven Signalen für die unterschiedlichen Deuteriumatome im Triazacyclohexanring. Das Signalpaar bei $\delta = 28$ und 5 für $[\text{D}_6]\text{-2a}$ erscheint nach Zugabe von 100 Äquivalenten MAO bei $\delta = 65$ und 5 (Verbindung **3**). Das NMR-Spektrum von **4** zeigt ein neues Signalpaar bei $\delta = 50$ und 5. Danach kann eine langsame Zersetzung zu etwa gleichen Teilen in einen paramagnetischen Komplex **5** mit einem Signalpaar bei $\delta = 140$ und 5 und in diamagnetisches nicht an Chrom(III) koordiniertes Triazacyclohexan **1** mit einem scharfem Signal bei $\delta = 3.6$ beobachtet werden.

Außerdem kann die Umsetzung von 1-Hexen zu seinen Trimeren nachgewiesen werden. Die Kinetik (siehe Schema 2) folgt dabei dem in Gleichung (1) angegebenen Geschwindigkeitsgesetz, mit Geschwindigkeitskonstanten bei

$$\ln\{[\text{Hexen}]/[\text{Hexen}]_0\} = -3k_p[\text{Cr}]/k_d(1 - \exp(-k_d t)) \quad (1)$$

Raumtemperatur für die Olefin-Insertion in **4** von $k_p = 1 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ M}^{-1}$ und $k_d = 2 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ für die Zersetzung. Die übereinstimmenden Konstanten aus den UV/Vis- und NMR-Messungen belegen, dass der Triazacyclohexanligand erst bei der Zersetzung teilweise verloren geht.

Während der NMR-Beobachtung der Trimerisierung kann nach der Evans-Methode auch das mittlere magnetische Moment der in Lösung vorhandenen Cr-Komplexe bestimmt werden.^[10] Unter Nutzung der nach den kinetischen Untersuchungen bekannten jeweiligen Konzentrationen ergeben sich magnetische Momente von $3.9 \mu_B$ für **2**, $3.1 \mu_B$ für **3**, $4.1 \mu_B$ für **4** und $3.3 \mu_B$ für den Zersetzungsprodukt **5**. Die magnetischen Momente für **2** und **4** sind typisch für einkernige Chrom(III)-Komplexe, während die verringerten magneti-

schen Momente für **3** und **5** im Bereich von verbrückten zweikernigen Chrom(III)-Komplexen liegen.

Bisher sind spektroskopisch nur Chrom(III)-Komplexe nachweisbar. Der in Schema 2 postulierte Chrom(i)-Komplex wurde vor allem aufgrund des Nachweises von Eliminierungsprodukten postuliert. Ein analog hergestellter Vanadiumkomplex, **6a**, polymerisiert zwar Ethen, reagiert aber unter den gleichen Bedingungen nicht mit 1-Hexen, obwohl Vanadium(III)-Komplexe oft ähnlich wie Chrom(III)-Komplexe reagieren, wenn keine Redoxreaktion involviert ist. Eine weitere Beobachtung ist die Abhängigkeit der Isomerenverteilung der Trimerisierungsprodukte vom Substitutionsmuster des verwendeten aromatischen Lösungsmittels, was auf eine direkte Beteiligung des Lösungsmittels an der Reaktion hindeutet.

Durch Röntgenstrukturanalyse von **2a** bei 110 K konnte die Molekülstruktur ohne Fehlordnung in den Octylketten ermittelt werden (Abbildung 1).^[11]

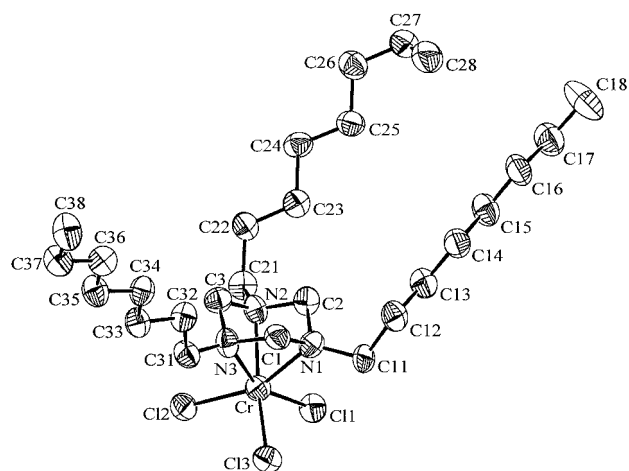


Abbildung 1. ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von **2a** (Schwingungsellipsoide für 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Cr-N1 2.095(7), Cr-Cl1 2.288(3); N1-Cr-N2 65.9(3), Cl1-Cr-Cl2 99.74(10), Cr-N1-C11 128.0(5), Cl1-N1-C11 114.6(7), Cl1-N1-C2 110.6(7).

Die Cr-N-Bindungslänge liegt im unteren Bereich der bisher bekannten Bindungslängen von Chrom(III)-Triazacyclohexan-Komplexen (2.10–2.30 Å).^[8b,c,12] Die Bindung ist aber auch kürzer als die in einem analogen Tri-*n*-butyl-substituierten 1,4,7-Triazacyclononan-Komplex (2.15 Å).^[13] Dieser Vergleich zeigt die erheblich geringere sterische Belastung von Triazacyclohexan-Komplexen, die die elektronische Bindungsschwächung durch die um fast 30° fehlgerichteten N-Elektronenpaare kompensiert. Analoge Methyl-substituierte Triazacyclononan- oder Triazacyclododecan-Komplexe sind unter den gleichen Bedingungen nicht in der Lage, 1-Hexen zu trimerisieren. Diese Beobachtung zeigt die Bedeutung der geringen sterischen Belastung durch Triazacyclohexan-Liganden hinsichtlich der Reaktivität gegenüber α -Olefinen.

Das System **2**/MAO ist also in der Lage, α -Olefine selektiv zu trimerisieren und somit einen Zugang zu neuartigen Produkten aus einfachen α -Olefinen zu eröffnen. Gegenwärtig untersuchen wir die Aufklärung des Mechanismus

einschließlich der Substituenten- und Lösungsmiteleinflüsse auf die Isomerenverteilung.

Eingegangen am 17. Juli 2000 [Z15457]

- [1] J. P. Hogan, R. L. Banks (Phillips Petroleum), US-A2825721, **1958** [Chem. Abstr. **1958**, 52, 8621h].
- [2] M. Rätzsch, *Polymerwerkstoffe '98* (Merseburg) 23.–25. September **1998**; M. Rätzsch, *Kunststoffe* **1996**, 86, 6; R. Messere, A. F. Noels, P. Dournel, N. Zandona, J. Breulet, *Proc. Metallocenes '96* (Düsseldorf), 6.–7. März **1996**, 309–322.
- [3] J. R. Briggs, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1989**, 674–675.
- [4] M. E. Lashier (Phillips Petroleum Company), EP0 780 353, **1995** [Chem. Abstr. **1995**, 127, P50277g].
- [5] K. H. Theopold, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 15–24.
- [6] R. Emrich, O. Heinemann, P. W. Jolly, C. Krüger, G. P. J. Verhovnik, *Organometallics* **1997**, 16, 1511–1513.
- [7] C. Pellecchia, D. Pappalardo, L. Oliva, M. Mazzeo, G.-J. Gruter, *Macromolecules* **2000**, 33, 2807–2814.
- [8] a) M. Haufe, R. D. Köhn, G. Kociok-Köhn, A. C. Filippou, *Inorg. Chem. Commun.* **1998**, 1, 263–266; b) R. D. Köhn, G. Kociok-Köhn, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 1958–1960; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 1877–1879; c) R. D. Köhn, G. Kociok-Köhn, M. Haufe, *J. Organomet. Chem.* **1995**, 501, 303–307; d) M. Haufe, R. D. Köhn, R. Weimann, G. Seifert, D. Zeigan, *J. Organomet. Chem.* **1996**, 520, 121–129; e) R. D. Köhn, M. Haufe, S. Mihan, D. Lilje, *Chem. Commun.* **2000**, 1927–1928.
- [9] Experimentelle Einzelheiten zur Synthese und Analytik neuer Verbindungen und der Trimerisierung sind in den Hintergrundinformationen beschrieben.
- [10] D. H. Grant, *J. Chem. Educ.* **1995**, 72, 39–40.
- [11] Kristallstrukturanalyse von **2a**: Kristallabmessungen $0.57 \times 0.57 \times 0.01$ mm, monoklin, $P2_1/n$ (Nr.14), $Z = 4$; $a = 6.933(2)$, $b = 36.796(8)$, $c = 12.760(4)$ Å, $\beta = 95.32(4)^\circ$, $V = 3241.3(16)$ Å³, $\rho_{\text{ber}} = 1.193$ g cm⁻³, $F(000) = 1260$, $T = 110(2)$ K, Stoe IPDS Flächenzähler, $2.31^\circ \leq \theta \leq 26.34^\circ$, $(\lambda(\text{MoK}\alpha) = 0.71073$ Å, $\mu = 0.609$ mm⁻¹), 22969 beobachtete Reflexe, davon 6499 unabhängig ($R_{\text{int}} = 0.2330$), 6456 beobachtete Reflexe ($I > 2\sigma(I)$), empirische Absorptionskorrektur (ABSCOR, min. 0.254, max. 1.445) Patterson- und Fourier-Synthese (SHELXS-86 und SHELXL-97), 308 Parameter, $R_1 = 0.1155$, $wR_2 = 0.2469$, GOF = 1.193, max./min. Restelektronendichte $0.870/-0.951$ e Å⁻³. $\chi = 0.0042(13)$ für sekundäre Extinktion. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-134609“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).
- [12] M. V. Baker, D. H. Brown, B. W. Skelton, A. H. White, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2000**, 763–768.
- [13] S.-J. Wu, G. P. Stahly, F. R. Fronczek, S. F. Watkins, *Acta Crystallogr. C* **1995**, 51, 18–20.

Analyse des Pheromonbindeprotein-Pheromon-Komplexes des Seidenspinners durch Elektrospray-Ionisierungs-Massenspektrometrie

Neil J. Oldham,* Jürgen Krieger, Heinz Breer, Annette Fishedick, Michal Hoskovec und Aleš Svatoš

Seit Butenandt vor vier Jahrzehnten Bombykol ((10E,12Z)-Hexadeca-10,12-dien-1-ol) als Sexuallockstoff des weiblichen Seidenspinners (*Bombyx mori*)^[1] identifizierte, wurden beachtliche Fortschritte im Verständnis der Pheromonchemie und -biologie erzielt, wobei *B. mori* als ein nützlicher Modellorganismus für detaillierte Untersuchungen zur chemischen Kommunikation diente. So entstand und entsteht ein immer vollständigeres Bild, von der Bombykol-Biosynthese und deren Regulation beim Seidenspinnerweibchen bis hin zur Pheromondetektion und zum Abbau der Signalmoleküle in den Antennen des Männchens.^[2] Gerade auf dem Feld der Pheromondetektion haben zahlreiche Arbeiten ein detailliertes Modell von den Vorgängen auf molekularer Ebene hervorgebracht: Die lipophilen Pheromonmoleküle gelangen durch Poren in der Kutikula in die Sinneshaare der Antennen (Sensillen), wo sie mit der wässrigen Lymphe in Kontakt kommen, welche die Rezeptorzellen (Nervenzellen) umgibt. Sie werden dort durch Komplexierung mit einem Pheromonbindeprotein (PBP; ein kleines (<20 kDa), wasserlösliches Lipidbindeprotein)^[3] in Lösung gebracht und zur Nervenzellmembran transportiert. In dieser Membran befindet sich der eigentliche Pheromonrezeptor, der aller Wahrscheinlichkeit nach an ein G-Protein assoziiert ist.^[4] Bei Aktivierung des Rezeptors wird eine Second-Messenger-Kaskade ausgelöst; Ionenkanäle öffnen sich und ein Rezeptorpotential wird generiert.

Fortschritte zur vollständigen strukturellen Charakterisierung des *B.-mori*-Pheromonbindeproteins (BmPBP) wurden sehr rasch erzielt: Die Klonierung der cDNA resultierte in der Entschlüsselung der Aminosäuresequenz,^[5] das Disulfidbrückenbindungsmuster konnte bestimmt werden,^[6] und schließlich wurde auch die Kristallstruktur des Komplexes aus Bombykol und BmPBP röntgenstrukturanalytisch aufgeklärt.^[7] Um die Wechselwirkungen zwischen dem Pheromon und dem Bindeprotein genauer zu verstehen, untersuchten wir das System mit Hilfe der Elektrospray-Ionisierungs-Massenspektrometrie (ESI-MS) unter nichtdenaturierenden Bedingungen. Es ist möglich, nichtkovalent gebun-

[*] Dr. N. J. Oldham
Max-Planck-Institut für Chemische Ökologie
Carl-Zeiss-Promenade 10, 07745 Jena (Deutschland)
Fax: (+49) 3641-643-665
E-mail: oldham@ice.mpg.de
Dr. J. Krieger, Prof. Dr. H. Breer, A. Fishedick
Institut für Physiologie
Universität Stuttgart-Hohenheim
Garbenstraße 30, 70593 Stuttgart (Deutschland)
Dr. M. Hoskovec, Dr. A. Svatoš
Ústav organické chemie a biochemie
Akademie věd České republiky
Flemingovo nám. 2, Prag 6-Dejvice, 16610 (Tschechische Republik)