

- [12] B. M. Wittig, R. Thees, H. Kaulen, K. Gott, E. Bartnik, C. Schmitt, K.-H. Meyer zum Büschenfelde, W. Dippold, *Int. J. Cancer* **1996**, 67, 80.
- [13] J. O. Goutas, Z. Mourelatos, A. Stieber, B. Fleischer, N. K. Goutas, *J. Cell Sci.* **1995**, 107, 529.
- [14] U. Sprengard, G. Kretzschmar, E. Bartnik, C. Hüls, H. Kunz, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 1104; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 990.
- [15] U. Sprengard, M. Schudok, W. Schmidt, G. Kretzschmar, H. Kunz, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 359; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 321.
- [16] a) H. C. Kolb, B. Ernst, *Pure Appl. Chem.* **1997**, 69, 1879; b) Review: P. Sears, C.-H. Wong, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 2447; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 2300; Glycomimetika als E-Selektin-Inhibitoren: c) M. De Vleeschauer, M. Vaillancourt, N. Goudreau, Y. Guindon, D. Gravel, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2001**, 11, 1109; d) T. Tsukida, Y. Hiramatsu, H. Tsujishita, T. Kiyoi, M. Yoshida, K. Kurokawa, H. Moriyama, H. Ohmoto, Y. Wada, T. Saito, H. Kondo, *J. Med. Chem.* **1997**, 40, 3534, zit. Lit.
- [17] S. W. Johnson, J. A. Alhadeff, *Comp. Biochem. Physiol. Part B* **1991**, 99, 479.
- [18] H. Kunz, C. Unverzagt, *Angew. Chem.* **1988**, 100, 1763; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, 27, 1697.
- [19] a) R. U. Lemieux, K. B. Hendricks, R. V. Stick, J. James, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, 97, 4056; b) S. Sato, M. Mori, Y. Ito, T. Ogawa, *Carbohydr. Res.* **1986**, 155, C6.
- [20] C. Unverzagt, H. Kunz, *J. Prakt. Chem.* **1992**, 334, 570.
- [21] J. Kuszman, L. Vargha, *Rev. Chim. Acad. Repub. Pop. Roum.* **1962**, 7, 1025 [*Chem. Abstr.* **1964**, 5737h].
- [22] P. J. Garegg, H. Hultin, S. Wallin, *Carbohydr. Res.* **1982**, 108, 97.
- [23] R. R. Schmidt, J. Michel, *Angew. Chem.* **1980**, 92, 763; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1980**, 19, 731.
- [24] R. K. Jain, R. Vig, R. D. Locke, A. Mohammad, K. L. Matta, *J. Chem. Soc.* **1996**, 65.
- [25] **12**:  $[\alpha]_D^{25} = -66.0$  ( $c = 1.00$ ,  $\text{CHCl}_3$ ); 400 MHz- $^1\text{H}$ -NMR [ $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$ -CO-SY], [ $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$ -COSY], ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 2.03$  (m,  $J_{\text{gem}} = 12.9$  Hz,  $J_{\text{vic}} = 5.4$  Hz, 1H, H-3a, Sial); 2.71 (dd,  $J_{\text{gem}} = 12.9$  Hz,  $J_{\text{vic}} = 4.4$  Hz, 1H, H-3b, Sial); 4.18–4.26 (m,  $J_{\text{gem}} = 12.6$  Hz,  $J_{9',8''} = J_{3',4'} = 2.7$  Hz,  $J_{1,2} = 8.6$  Hz, 3H, H-9b, Sial, H-1, GlcNAc, H-3, Gal); 4.62 (d,  $J_{1',2'} = 7.9$  Hz, 1H, H-1, Gal); 5.25 (d,  $J_{1,2} = 3.1$  Hz, 1H, H-1, Ara).
- [26] H. Kunz, W. Pfrengle, K. Rück, W. Sager, *Synthesis* **1991**, 1039.
- [27] A. Trzeciak, W. Bannwarth, *Tetrahedron Lett.* **1992**, 33, 4557.
- [28] K. Peilstöcker, H. Kunz, *Synlett* **2000**, 820; K. Peilstöcker, H. Kunz, *Synlett* **2000**, 823.
- [29] L. A. Carpino, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 4397.
- [30] M. Ciommer, H. Kunz, *Synlett* **1991**, 583.
- [31] **14**:  $[\alpha]_D^{25} = -38.80$  ( $c = 1.00$ ,  $\text{CHCl}_3$ ); 100.6 MHz- $^{13}\text{C}$ -NMR, [DEPT], ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 47.04$  (Fmoc-C-9); 49.56 (C-5, Sial); 50.22 (C-2, GlcNAc); 81.35 (C-1, GlcNAc); 97.75 (C-2, Sial); 100.10, 100.24 (C-1, Ara, C-1, Gal).
- [32] O. Seitz, H. Kunz, *J. Org. Chem.* **1996**, 61, 2638.
- [33] E. Bayer, W. Rapp, *Chem. Pept. Proteins* **1986**, 3, 3; Markenzeichen der Rapp-Polymere, Tübingen, Germany.
- [34] S. Keil, C. Claus, W. Dippold, H. Kunz, *Angew. Chem.* **2001**, 113, 379; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 366.
- [35] M. Rothe, J. Mazanek, *Angew. Chem.* **1972**, 84, 290; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1972**, 84, 293.
- [36] R. Knorr, A. Trzeciak, W. Bannwarth, D. Gillissen, *Tetrahedron Lett.* **1989**, 30, 1927.
- [37] **18**:  $[\alpha]_D^{25} = -47.2$  ( $c = 0.90$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ). 400 MHz,  $^1\text{H}$ -NMR, ( $\text{D}_2\text{O}$ ):  $\delta = 1.19$  (d,  $J_{4,3} = 6.2$  Hz, 3H, Thr); 4.55 (d,  $J_{1',2'} = 7.6$  Hz, 1H, H-1, Gal); 5.06 (d,  $J_{1,2} = 10$  Hz, H-1, GlcNAc); 5.16 (d,  $J_{1,2} = 3.5$  Hz, H-1, Ara); 100.6 MHz,  $^{13}\text{C}$ -NMR, ( $\text{D}_2\text{O}$ ), [DEPT]:  $\delta = 77.11$  (C-1, GlcNAc); 98.82, (C-1 Ara), 99.81 (C-2, Sial); 101.58 (C-1, Gal); Quadrupol-ESI-MS:  $m/z = 972.88$  ( $(M+2\text{Na}^++\text{Li}^+-\text{H}^+)/2$ , ber.: 972.87).
- [38] M. Hahne, U. Jäger, S. Isenmann, R. Hallmann, D. Vestweber, *J. Cell Biol.* **1993**, 121, 655.
- [39] Die Synthesen dieser Verbindungen werden an anderer Stelle beschrieben.
- [40] J. Y. Ramphal, Z.-L. Zheng, C. Perez, L. E. Walker, S. A. DeFrees, F. C. A. Gaeta, *J. Med. Chem.* **1994**, 37, 3459, beschreiben eine fünffach geringere Affinität eines Arabino-Sialyl-Lewis<sup>x</sup>- im Vergleich zum analogen Sialyl-Lewis<sup>x</sup>-Saccharid; Die Synthese des Saccharids ist weder dort (siehe Ref. [12] daselbst) noch an anderer Stelle angegeben.

## Monolithische Materialien: neue Hochleistungsträger für permanent immobilisierte Metathesekatalysatoren

Monika Mayr, Betina Mayr und Michael R. Buchmeiser\*

Die Olefinmetathese in all ihren Variationen zählt heute zu den wichtigsten C-C-Verknüpfungsreaktionen.<sup>[1]</sup> Während die ringöffnende Metathesepolymerisation (ROMP) sowie die acyclische Dienmetathesepolymerisation (ADMET) neue wichtige Akzente in der Polymerchemie und in den Materialwissenschaften setzten, finden vor allem die Kreuzmetathese (CM) sowie die Ringschlussmetathese (RCM) weite Anwendung in der Organischen Chemie.<sup>[2]</sup> Die dafür eingesetzten Molybdän- und Rutheniumalkylidene (letztere vor allem mit Liganden auf der Basis N-heterocyclischer Carbene, NHC-Liganden) fanden dabei bis vor kurzem nur in der Homogenkatalyse Verwendung.<sup>[3]</sup> Die ersten heterogenen Rutheniumsysteme wurden bereits von Grubbs et al. beschrieben, erwiesen sich aber vor allem in der Polymerisation als wenig tauglich.<sup>[4]</sup> Während inzwischen auch einige nicht permanent immobilisierte Grubbs-Katalysatoren bekannt sind,<sup>[5–7]</sup> stellt das von Blechert et al. beschriebene System im Wesentlichen den einzigen mehrmals recycelbaren heterogenen Grubbs-Katalysator dar.<sup>[8]</sup> Ungeachtet der guten Katalysatordaten die damit vor allem in der RCM erreicht werden können, suchten wir einen neuen Zugang zu heterogenen Metathesekatalysatoren. Als Zielsetzung galt es, die Vorteile der Homogen- und der Heterogenkatalyse zu vereinen, dabei jedoch die für viele heterogene Systeme typischen Nachteile wie diffusionkontrollierte Reaktionen, Ausbluten des Katalysators etc. zu umgehen. Als Ligandensystem erschienen dafür NHC-Liganden wiederum als besonders attraktiv. Diese bilden zum einen hoch aktive Rutheniumcarbene,<sup>[9–12]</sup> zum anderen sind die entsprechenden „gemischten“ Phosphan-NHC-Komplexe sehr stabil, wobei der dissoziierende Ligand ausschließlich das schwächer gebundenen Phosphan ist. Dies wiederum lässt eine erhöhte Stabilität und ein verringertes Ausbluten des heterogenen Systems erwarten. Überdies sollte durch die Herstellung druckstabiler Träger ein prinzipieller Zugang zu Einweg-Kartuschensystemen und Mehrweg-Reaktorbettsystemen geschaffen werden können. Während diese Zielsetzungen mit klassischen organischen Trägern wie durch Divinylbenzol quervernetztem Polystyrol (PS-DVB) nur schwer realisiert werden können, konnten wir die neuesten Entwicklungen auf dem Gebiet organischer monolithischer Materialien für diese Zwecke zu nutzen. Durch radikalische Polymerisation hergestellte monolithische Materialien sind seit den 70er Jahren

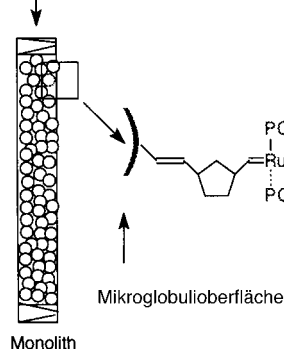
[\*] A. Univ.-Prof. Dr. M. R. Buchmeiser, M. Mayr, Mag. B. Mayr  
Institut für Analytische Chemie und Radiochemie  
Universität Innsbruck  
Innrain 52a, 6020 Innsbruck (Österreich)  
Fax: (+43) 512-507-2677  
E-mail: michael.r.buchmeiser@uibk.ac.at



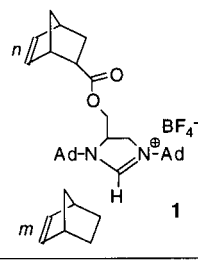
Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.angewandte.de> zu finden oder können beim Autor angefordert werden.

## 1. Synthese der monolithischen Struktur:

Norbornen  
DMN-H6  
 $\text{CH}_2\text{Cl}_2$   
2-Propanol



## 2. Derivatisierung:



## 3. Terminierung: +

## 4. Bildung des Carbens: + DMAP

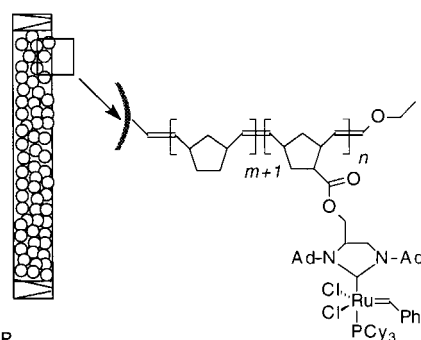
5. Immobilisierung: +  $[\text{Cl}_2\text{Ru}(\text{PCy}_3)_2(\text{CHPh})]$ 

Abbildung 1. Synthese und Funktionalisierung des monolithischen Trägers sowie Immobilisierung des Metathesekatalysators. Ad = Adamantyl.

bekannt<sup>[13, 14]</sup> und entwickelten sich vor allem durch die Arbeiten von Fréchet, Svěc et al. zu modernen Hochleistungstrennmedien,<sup>[15, 16]</sup> welche in seit kurzem auch als Abfangreagentien (scavenger) und als Träger für Reagentien verwendet werden.<sup>[17, 18]</sup> Ihr Hauptvorteil liegt im vergleichsweise raschen Massentransfer zwischen Träger und flüssiger Phase, welcher auf ihre spezielle Struktur und Porenverteilung zurückzuführen ist. In Verbindung mit einer geeigneten Zwischenkornporosität können überdies hohe Fließgeschwindigkeiten ( $> 1 \text{ cm min}^{-1}$ ) erzielt werden. Die gezielte Herstellung und Funktionalisierung monolithischer Systeme durch die ringöffnende Metathesepolymerisation (ROMP) sowie entsprechende Anwendungen in Trennverfahren (HPLC) wurden von uns bereits beschrieben.<sup>[19, 20]</sup> Aufgrund ihrer attraktiven Eigenschaften erschien uns somit die Ausweitung des Einsatzbereiches funktionalisierter monolithischer Trennmateriale auf die Herstellung geträgerter Katalysesysteme als eine logische Konsequenz.

Die Synthese stellt sich im Detail wie folgt dar: Die kontinuierliche Matrix wurde durch ringöffnende Metathesecopolymerisation von Norbornen (NBE) mit 1,4,4a,5,8,8a-Hexahydro-1,4,5,8-*exo-endo*-dimethanonaphthalin (DMN-H6) in Gegenwart von Dichlormethan und 2-Propanol in einer Glassäule hergestellt (Abbildung 1, Schritt 1). Um die gewünschte Permeabilität zu erreichen und jegliche intrapartikuläre Diffusion zu vermeiden, muss dabei spezielles Augenmerk auf eine hinreichende Makroporosität sowie eine sehr geringe Mikroporosität gelegt werden. Monolithen mit einer Mikroglobulidurchmesser von  $1,5 \pm 0,5 \mu\text{m}$  (Abbildung 2) und einer Zwischenkornporosität von 40% erwiesen sich sowohl in Hinblick auf die Funktionalisierung als auch in Hinblick auf die Anwendung als optimal. Die strukturrelevanten Parameter wurden dabei sinnvollerweise durch inverse Gelpermeationschromatographie (IGPC) bestimmt.<sup>[21]</sup> Aufgrund des Fehlens jeglicher Mikroporosität ist überdies das Quellverhalten des organischen Trägers herabgesetzt und

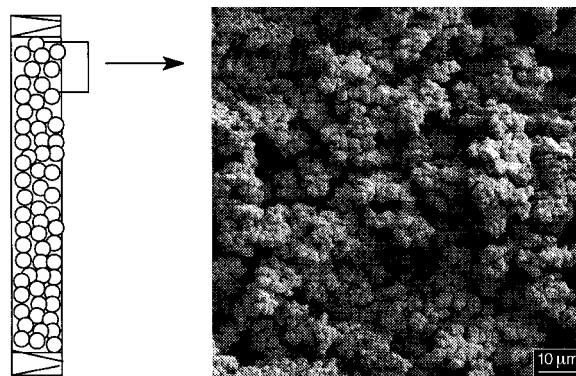


Abbildung 2. Elektronenmikroskopische Aufnahme der Mikrostruktur des monolithischen Trägers.

eine Funktionalisierung erst möglich. Die anschließende In-situ-Funktionalisierung erfolgt über die „lebenden“ Rutheniumcarben-Termini durch Beschickung des Monolithen mit einer Lösung von **1** und Norbornen in Dichlormethan (Abbildung 1, Schritt 2). Die Zahl dieser noch aktiven Termini kann separat durch Terminierung und Elution mit Ethylvinylether und anschließende plasmaemissionsspektroskopische Analyse (induktiv gekoppeltes Plasma, ICP) bestimmt werden. Interessanterweise liegen mehr als 98% (!) der im System vorhandenen Ru-Zentren als solche aktiven Termini an der Oberfläche der Mikroglobuli vor. Ungeachtet der vergleichsweise geringen Oberfläche von ca.  $25 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  kann nun einerseits durch die große Zahl dieser „lebenden“ Zentren und andererseits durch den Tentakelaufbau eine hinreichende hohe Beladung mit **1** erreicht werden. Die Propfpolymerisation von **1** wird dabei durch die Zugabe von ca. 10 Äquiv. Norbornen zusätzlich erleichtert. Letzteres ist deutlich reaktiver und wird daher zuerst auf den monolithischen Träger gepfropft. Dadurch werden die aktiven Termini von der Oberfläche der strukturbildenden Mikroglobuli

räumlich verteilt, was den nachfolgenden Einbau des sterisch sehr anspruchsvollen Monomers **1** erleichtert. Wird der Propfprozess mit einem solchen Blockcopolymer-Ansatz durchgeführt, ergibt sich ein durchschnittlicher Oligomerisierungsgrad von **1** in der Tentakel von 2–5; wird auf Norbornen verzichtet, werden deutlich geringere Propfpausbeuten erzielt. Diese Propfpausbeuten können aus dem durch Elementaranalyse ermittelten Wert für Stickstoff und der Menge an aktivem, oberflächengebundenem Ruthenium nach der Monolithensynthese sehr gut abgeschätzt werden. Die für diese Abschätzung zusätzlich notwendige quantitative Initiierung von **1** durch die  $[\text{Cl}_2\text{Ru}(\text{CHPh})(\text{PCy}_3)_n]$ -terminierten Polymerdomänen wurde durch entsprechende Vorversuche bestätigt. Dazu wurde eine mit  $[\text{Cl}_2\text{Ru}(\text{CHPh})(\text{PCy}_3)_2]$  initiierte homogene Polymerisation von **1** bei 40 °C in Dichlormethan nach zwölf Stunden mit Ethylvinylether abgebrochen. Wegen der Unlöslichkeit in THF und der Tatsache, dass es sich um ein Polykation handelt, wurde der Oligomerisierungsgrad durch  $^1\text{H}$ -NMR-Endgruppenanalyse bestimmt. Der so gefundene Polymerisationsgrad ( $16.3 \pm 1.5$ ) stimmt exzellent mit dem theoretischen (14.6) überein. Als letzter Schritt der Propfpolymerisation von **1** auf den monolithischen Träger wurden die Rutheniumtermini mit Ethylvinylether umgesetzt (Abbildung 1, Schritt 3). Die resultierenden Ruthenium-haltigen Produkte wurden durch Waschen mit Dichlormethan entfernt. Die in Kontrollexperimenten nach Aufschluss mit Königswasser mittels ICP ermittelten Rutheniumgehalte bestätigen dabei die quantitative Entfernung ( $\geq 99\%$ ) des Katalysators. Da bei den monolithischen Strukturen THF als Lösungsmittel nicht infrage kommt, werden die zur Immobi-

lisierung notwendigen Carbenliganden mit der in Dichlormethan löslichen starken Base 4-Dimethylaminopyridin (DMAP) gebildet (Abbildung 1, Schritt 4). Während die Literatursynthese die Herstellung eines *tert*-Butoxid-geschützten Carbens vorsieht, welches erst thermisch in Gegenwart des Grubbs-Katalysators entschützt wird,<sup>[8, 9]</sup> kann hier aufgrund der Heterogenisierung und der damit verbundenen verringerten Mobilität auf einen solchen Schutz verzichtet werden. Der letzte Schritt besteht aus der sorgfältigen Entfernung des DMAP (Rutheniumalkylidene sind basenlabil) und der anschließenden Beschickung des Monolithen mit  $[\text{Cl}_2\text{Ru}(\text{CHPh})(\text{PCy}_3)_2]$  (Abbildung 1, Schritt 5). Wie durch ICP gezeigt werden kann, können Beladungen von 1.4 % Grubbs-Katalysator auf NHC-Basis erreicht werden. Daraus ergibt sich mit den elementaranalytisch ermittelten N-Werten, dass mehr als 42 % der NHC-Liganden an der Bildung der gewünschten katalytischen Spezies beteiligt sind.

Die auf Monolithen immobilisierten Ru-Carbene sind sehr aktiv in der Ringschlussmetathese sowie in der ringöffnenden Metathesepolymerisation. Das *cis/trans*-Verhältnis der Polymere entspricht dabei exakt dem bei Homogenpolymerisationen erreichten (90 % *trans*). Tabelle 1 gibt einen Überblick über die Ergebnisse. In allen Versuchen erwies sich die Verwendung von Kettenübertragungsreagentien (CTAs) wie *cis*-1,4-Diacetoxybut-2-en **I**, aber auch Diallyldiethylmalonat **II** und *cis*-2-Hexen **III** als sinnvoll. Mit diesen Verbindungen konnte in der ROMP der Polymerisationsgrad vor allem bei Cycloocten gezielt gesteuert werden. Zusätzlich wurden mit **I** die in der RCM auftretenden Rutheniummethylidene rasch in die entsprechenden stabileren Alkylidene überführt, sodass

Tabelle 1. Ergebnisse der RCM- (Nr. 1–3) und der ROMP-Versuche (Nr. 4–6) nach dem Durchfluss- (Nr. 1, 4 und 5; diese Versuche wurden hintereinander an ein und demselben Monolithen durchgeführt) und dem Kartuschenverfahren (Nr. 2, 3 und 6).  $[\text{M}]/[\text{I}]$  = konstant ( $\text{M}$  = Monomer). R = von CTA abgeleitete Gruppe.

Nr.	Verbindung	Produkt	CTA	M:CTA	T [°C]	$t^{[23]}$ [min]	Ausb. [%]	TON <sub>max</sub> <sup>[a]</sup>	TOF <sup>[a]</sup> [min <sup>-1</sup> ]	$M_n(\text{gef.})^{[24]}$	PDI <sup>[b]</sup>
1			–		43	3	71	62	25		
2			<b>I</b>		56	50	100	63	–		
					56	5	92	55	–		
3			<b>I</b>		56	30	41	56	1.9		
4			<b>II</b>	21:1	40	3				24000	2.4
					40	3				34000	2.2
					40	3				40000	2.1
					40	3				45000	2.0
5			<b>III</b>	18:1	40	3				2500	1.2
					40	3				1100	2.6
					40	3				1500	1.9
					40	3				1500	1.7
6			<b>I</b>	5:1	56	30				12000	1.4

[a] Heterogene Bedingungen. [b] Polydispersitätsindex.

die Lebensdauer der Katalysatoren deutlich erhöht wurde (Abbildung 3). Vor allem die Verwendung von **I** erhöht die Stabilität dermaßen, dass das monolithische Katalysatorsystem nacheinander mit verschiedenen Substraten beladen werden kann und diese entsprechenden Metathesereaktionen unterworfen werden können. Durch den tentakelartigen

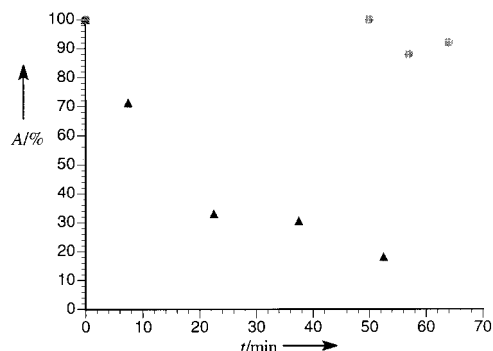


Abbildung 3. Einfluss des Kettenübertragungsreagens **I** auf die Stabilität des immobilisierten Katalysators bei der RCM von Diallyldiethylmalonat **II** mit (●) und ohne CTA (▲). A = Aktivität des Katalysators.

Aufbau des katalytischen Systems und das Fehlen jeglicher Mikroporosität werden Diffusionseffekte auf ein Minimum herabgesetzt, was sich in Turn-over-Frequenzen (TOFs) von  $25 \text{ min}^{-1}$  äußert, die selbst die homogener Systeme übersteigen. So liegt die für die Umsetzung von Diallyldiethylmalonat **II** mit  $[\text{Cl}_2\text{Ru}(\text{CHPh})(\text{Mes}_2\text{NHC})(\text{PCy}_3)]$  (Mes = 2,4,6-Trimethylphenyl) erhaltene TOF bei ca.  $4 \text{ min}^{-1}$  ( $45^\circ\text{C}$ ).<sup>[8]</sup>

Im Sinne einer möglichst einfachen Handhabung können die hier vorgestellten Systeme einerseits als druckstabile Durchflussreaktoren, andererseits (in miniaturisierter Form) auch als Kartuschensysteme für Anwendungen in der Kombinatorik verwendet werden. Durch die Verwendung von NHC-Liganden wird selbst bei der RCM ein Ausbluten der Säule nachhaltig unterdrückt, sodass im Wesentlichen Ru-freie Cyclisierungsprodukte mit einem Rutheniumgehalt  $\leq 70 \text{ ppm}$  erhalten werden können.

### Experimentelles

Alle Arbeiten wurden mittels Schlenk-Technik durchgeführt, wobei nur entgaste und absolutierte Lösungsmittel verwendet wurden. Es wurden ausschließlich mit Bicyclo[2.2.1]hept-2-en-5-yltrichlorsilan silanierte Borsilicatglassäulen ( $3 \times 50 \text{ mm}$ ,  $3 \times 150 \text{ mm}$ ) verwendet. Die N-Gehalte wurden durch Elementaranalyse, die Ru-Gehalte nach Aufschluss mit Königswasser durch ICP-Analyse bestimmt. Die Molekulargewichte wurden mittels GPC (THF) mit kombinierter UV-, Brechungsindex(RI)- und Lichtstreuungsdetektion ermittelt.

Herstellung des Monolithen: Die auf  $0^\circ$  temperierten Lösungen A (NBE/DMN-H6/2-Propanol, 25/25/40 (Gew.-%)) und B ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /  $[\text{Cl}_2\text{Ru}(\text{CHPh})(\text{PCy}_3)_2]$ , 9.6/0.4)<sup>[22]</sup> wurden vereinigt und dann in die auf  $0^\circ\text{C}$  temperierte Borsilicatsäule überführt. Die Polymerisationstemperatur betrug  $0^\circ\text{C}$  für 15 min und Raumtemperatur für 1 h. Der Monolith wurde durch Spülen der Säule mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  und anschließende Beschickung mit 2 mL einer Lösung von **1** (51.8 mg; 0.09 mmol) und Norbornen (47.1 mg; 0.5 mmol) in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  funktionalisiert. Die HPLC-Säulen wurden anschließend verschlossen und ca. 14 h bei  $40^\circ\text{C}$  gehalten. Der Monolith wurde dann zuerst mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (1 mL), danach mit einer 10-proz. Lösung von Ethylvinylether in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (2 mL) und dann nochmals mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (2 mL) gespült. 4-Dimethylaminopyridin (10.9 mg, 0.09 mmol, gelöst in 1 mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ),  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (1 mL) und schließlich  $[\text{Cl}_2\text{Ru}(\text{CHPh})(\text{PCy}_3)_2]$  (10.9 mg,

0.09 mmol, gelöst in 1 mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) wurden durch die Säule gepumpt und 1 h bei  $40^\circ\text{C}$  thermostatisiert. Abschließend wurde der derivatisierte Monolith mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  einige Stunden bei einer Fließgeschwindigkeit von  $0.1 \text{ mL min}^{-1}$  gespült. IGPC-Daten (Polystyrol,  $M_p = 274 \text{ Da}$ , THF): spezifische Oberfläche  $\sigma = 25 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , Porenporosität  $\varepsilon_p = 17\%$ , Zwischenkornporosität  $\varepsilon_z = 40\%$ , scheinbare Dichte  $\rho_{\text{app}} = 0.37 \text{ g cm}^{-3}$ . Elektronenmikroskopisch bestimmter Durchmesser der Mikroglobuli:  $d_p = 1.5 \pm 0.5 \mu\text{m}$ .

Eingegangen am 22. Mai 2001 [Z17162]

- [1] A. Fürstner, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 3140–3172; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 3012–3043.
- [2] R. H. Grubbs, S. Chang, *Tetrahedron* **1998**, *54*, 4413–4450.
- [3] M. R. Buchmeiser, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1565–1604.
- [4] S. Nguyen, R. H. Grubbs, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *497*, 195–200.
- [5] A. G. M. Barrett, S. M. Cramp, R. S. Roberts, *Org. Lett.* **1999**, *1*, 1083–1086.
- [6] Q. Yao, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 4060–4062; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 3896–3898.
- [7] J. Dowden, J. Savovic, *Chem. Commun.* **2001**, 37–38.
- [8] S. C. Schürer, S. Gessler, N. Buschmann, S. Blechert, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 4062–4065; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 3898–3901.
- [9] M. Scholl, S. Ding, C. W. Lee, R. H. Grubbs, *Org. Lett.* **1999**, *1*, 953–956.
- [10] M. Scholl, T. M. Trnka, J. P. Morgan, R. H. Grubbs, *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 2247–2250.
- [11] L. Ackermann, A. Fürstner, T. Weskamp, F. J. Kohl, W. A. Herrmann, *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 4787–4790.
- [12] J. Huang, E. D. Stevens, S. P. Nolan, J. L. Petersen, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 2674–2678.
- [13] M. Kubin, P. Spacek, R. Chromeczek, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **1967**, *32*, 3881–3887.
- [14] L. C. Hansen, R. E. Sievers, *J. Chromatogr.* **1974**, *99*, 123–133.
- [15] S. Hjertén, J.-L. Liao, R. Zhang, *J. Chromatogr.* **1989**, *473*, 273–275.
- [16] S. Hjertén, Y.-M. Li, J.-L. Liao, J. Mohammad, K. Nakazato, G. Pettersson, *Nature* **1992**, *356*, 810–811.
- [17] J. A. Tripp, F. Svec, J. M. J. Fréchet, *J. Comb. Chem.* **2001**, *3*, 216–223.
- [18] J. A. Tripp, J. A. Stein, F. Svec, J. M. J. Fréchet, *Org. Lett.* **2000**, *2*, 195–198.
- [19] F. Sinner, M. R. Buchmeiser, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 1491–1494; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 1433–1436.
- [20] M. R. Buchmeiser, F. Sinner, M. Mupa, K. Wurst, *Macromolecules* **2000**, *33*, 32–39.
- [21] I. Halász, K. Martin, *Angew. Chem.* **1978**, *90*, 954–961; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1978**, *17*, 91–909.
- [22] P. Schwab, R. H. Grubbs, J. W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 100–110.
- [23] M. H. Hyun, S. C. Min, Y. J. Cho, M. S. Na, *J. Liq. Chromatogr. Relat. Technol.* **1995**, *18*, 2527–2541.
- [24] S.-L. Da, W.-G. Yue, Y.-F. Wen, H.-L. Da, Z.-H. Wang, *Anal. Chim. Acta* **1994**, *299*, 239.