

- (für 8524 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$), $wR_2 = 0.089$ (für sämtliche Daten). CCDC-184248–184252 (**4** bei 100, 150, 200, 240 und 293 K) enthalten die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos über www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving.html erhältlich (oder können bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: Cambridge Crystallographic Data Centre, 12, Union Road, Cambridge CB21EZ; Fax: (+44) 1223-336-033; oder deposit@ccdc.cam.ac.uk).
- [14] Y. Ohashi in *Reactivity in Molecular Crystals* (Hrsg.: Y. Ohashi), VCH, Weinheim, **1993**.
- [15] M. Hofmann, U. Zenneck in *Phosphorus-Carbon Heterocyclic Chemistry: The Rise Of A New Domain* (Hrsg.: F. Mathey), Elsevier Science, Amsterdam, **2001**, S. 170.
- [16] U. Zenneck, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 171; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 126; D. Hu, H. Schäufele, H. Pritzkow, U. Zenneck, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 929; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 900; D. Hu, Dissertation, Universität Heidelberg, **1990**.
- [17] E. J. Miller, T. B. Brill, A. L. Reingold, W. C. Fulz, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 7580; U. Englert, B. Ganter, T. Wagner, W. Kläui, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1998**, *624*, 970.
- [18] M. Driess, J. Aust, K. Merz, C. van Wüllen, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 3967; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 3677.
- [19] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrzewski, J. A. Montgomery, R. E. Stratmann, J. C. Burant, S. Dapprich, J. M. Millam, A. D. Daniels, K. N. Kudin, M. C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G. A. Petersson, P. Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. Cioslowski, J. V. Ortiz, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, C. Gonzalez, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, M. Head-Gordon, E. S. Replogle, J. A. Pople, *Gaussian 98 (Revision A.7)*, Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, **1998**.
- [20] a) P. J. Stephens, F. J. Devlin, C. F. Chabalowski, M. J. Frisch, *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 11623; b) A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 1372; c) A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648; d) C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785.
- [21] a) P. J. Hay, W. R. Wadt, *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 270; b) W. R. Wadt, P. J. Hay, *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 284; c) P. J. Hay, W. R. Wadt, *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 299; d) T. H. Dunning, Jr., P. J. Hay in *Modern Theoretical Chemistry, Vol. 3* (Hrsg.: H. F. Schaefer III), Plenum, New York, **1976**, S. 1.
- [22] a) S. Huzinaga, *Gaussian Basis Sets for Molecular Calculations*, Elsevier, Amsterdam, **1984**; b) K. Raghavachari, G. W. Trucks, *J. Chem. Phys.* **1989**, *91*, 1062.
- [23] K. B. Wiberg, *Tetrahedron* **1968**, *24*, 1083.
- [24] P. v. R. Schleyer, C. Maerker, A. Dransfeld, H. Jiao, N. J. R. van Eikema Hommes, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 6317.
- [25] A. E. Reed, R. B. Weinstock, F. Weinhold, *J. Chem. Phys.* **1985**, *83*, 735.
- [26] A. S. Weller, C. D. Andrews, A. D. Burrows, M. Green, J. M. Lynam, M. F. Mahon, C. Jones, *Chem. Commun.* **1999**, 2147.
- [27] Strukturdaten von **8**: $C_{26}H_{46}MoO_2P_4$, $M = 610.45$, triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$. Zellparameter $a = 10.116(5)$, $b = 11.312(5)$, $c = 13.960(6)$ Å, $\alpha = 77.17(4)$, $\beta = 89.52(4)$, $\gamma = 87.07(4)^\circ$, $V = 1556(2)$ Å³, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.303$ g cm⁻³, $\mu = 0.647$ mm⁻¹, $F(000) = 640$, Messung auf einem automatischen Vierkreisdiffraktometer (Nicolet R3m/V, graphitmonochromatisierte $Mo_{K\alpha}$ -Strahlung, $\lambda = 0.71073$ Å) bei 298 K im 2θ -Bereich von 3.70 bis 54.00°, 6790 symmetrieunabhängige Reflexe, Strukturlösung wie bei **4**, $R_1 = 0.0479$ (für 4782 Reflexe mit $F_0 \geq 4.0\sigma(F)$), $wR_2 = 0.1179$ (für sämtliche Daten). Die Lage des an P3 gebundenen H-Atoms wurde einer Differenzfouriersynthese entnommen. Alle anderen H-Atome befinden sich in nach geometrischen Gesichtspunkten berechneten Lagen. Strukturdaten von **9**: $C_{34}H_{66}MoO_2P_4$, $M = 726.69$, orthorhombisch, Raumgruppe $Pbca$, $a = 14.4264(4)$, $b = 20.6977(3)$, $c = 25.7650(6)$ Å, $V = 7693.3(3)$ Å³, $Z = 8$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.255$ g cm⁻³, $\mu = 0.534$ mm⁻¹, $F(000) = 3104$, Messung auf einem Nonius-Kappa-CCD ($Mo_{K\alpha}$ -Strahlung, $\lambda = 0.71073$ Å, Graphit-monochromator) bei 100 K im 2θ -Bereich von 6.7° bis 64.0°, 13322 symmetrieunabhängige Reflexe, Strukturlösung wie bei **4**, $R_1 =$
- 0.0445 (für 8044 Reflexe mit $F_0 \geq 4.0\sigma(F)$), $wR_2 = 0.0923$ (für sämtliche Daten), die Lagen aller H-Atome konnten einer Differenzfouriersynthese entnommen werden. CCDC-184253 (**8**) und CCDC-184254 (**9**) enthalten die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos über www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving.html erhältlich (oder können bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: Cambridge Crystallographic Data Centre, 12, Union Road, Cambridge CB21EZ; Fax: (+44) 1223-336-033; oder deposit@ccdc.cam.ac.uk).
- [28] L. Brammer, B. J. Dunne, M. Green, G. Moran, A. G. Orpen, C. Reeve, C. J. Schaverien, *J. Chem. Soc. Dalton* **1993**, 1747.
- [29] P. B. Hitchcock, M. J. Maah, M. Green, J. F. Nixon, *J. Organometal. Chem.* **1994**, *466*, 153.
- [30] F. Knoch, S. Kummer, U. Zenneck, *Synthesis* **1996**, 265.
- [31] M. Scheer, persönliche Mitteilung, M. Schiffer, Dissertation, Universität Karlsruhe, **2000**, S. 78.
- [32] P. B. Hitchcock, C. Jones, J. F. Nixon, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 478; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 463.
- [33] SHELXTL NT 5.10, Bruker AXS, **1998**, Madison, WI, USA.

Stereoselektive Cyclopolymerisation von 1,6-Heptadienen: Zugang zu alternierenden *cis-trans*-1,2-(Cyclopent-1-enylen)vinylenen durch optimierte Molybdän-Imidoalkyliden-Initiatoren

Udo Anders, Oskar Nuyken,*
Michael R. Buchmeiser* und Klaus Wurst

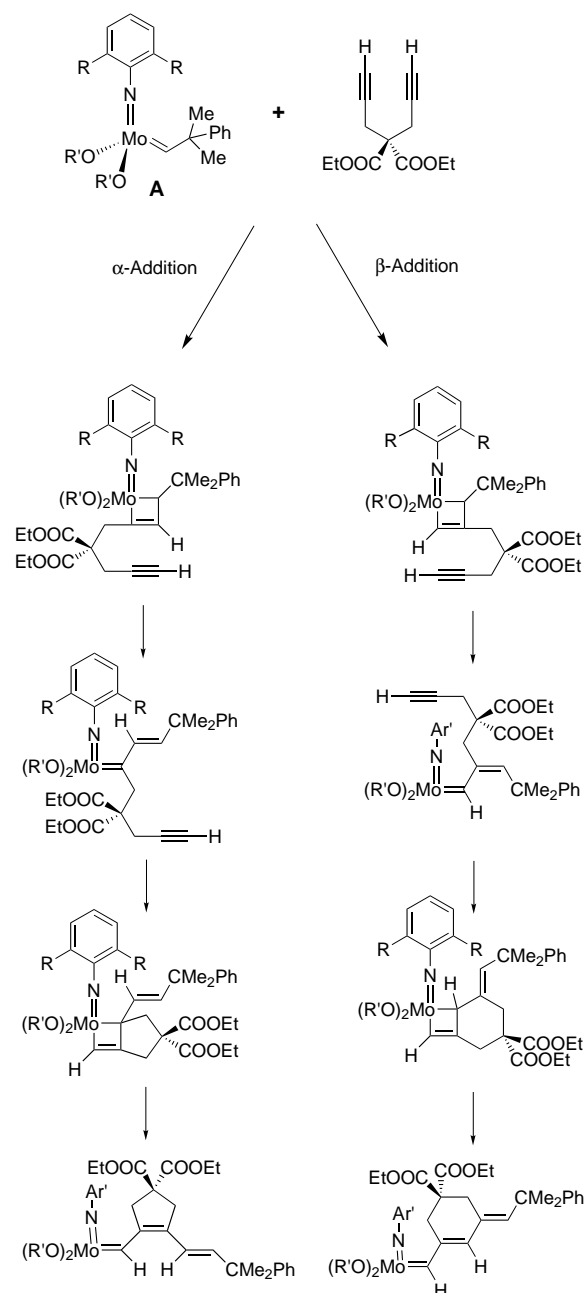
Lösliche konjugierte organische Polymere haben aufgrund ihrer optischen und elektronischen Eigenschaften ein hohes Anwendungspotenzial,^[1] insbesondere für leitende oder halbleitende Polymere, organische Leuchtdioden, Kunststoffsolarmzellen oder allgemeiner für ein- und zweidimensionale molekulare Drähte. Für eine erfolgreiche Anwendung ist eine präzise definierbare Polymerstruktur maßgeblich. Die Cyclopolymerisation von 1,6-Heptadienen mit Substituenten in 4-Position öffnet einen Zugang zu Polyenen mit regelmäßig angeordneten cyclischen Einheiten entlang der Polymerhauptkette.^[2,3] Die Synthese solcher Polymere gelang unter Verwendung von Ziegler-,^[4] Pd-^[5] und binären/ternären Mo-

[*] A. Univ.-Prof. Dr. M. R. Buchmeiser
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
Prof. Dr.-Ing. O. Nuyken, U. Anders
Lehrstuhl für Makromolekulare Stoffe
Technische Universität München
Lichtenbergstraße 4, 85747 Garching (Deutschland)
Fax: (+49) 89-289-13562
E-mail: oskar.nuyken@ch.tum.de
Dr. K. Wurst
Institut für Allgemeine, Anorganische und Theoretische Chemie
Universität Innsbruck
Innrain 52a, 6020 Innsbruck (Österreich)



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

oder W-Katalysatoren^[6] sowie durch anionische Polymerisation.^[7] Allerdings führen diese Verfahren meist zu unlöslichen und schlecht definierten Polymeren mit variierenden repetitiven Einheiten (1,2-(Cyclopent-1-enyl)vinyl- und 1,3-(Cyclohex-1-enyl)methyliden-Einheiten) und breiten Molekulargewichtsverteilungen ($PDI \gg 2$). Mit definierten Molybdäncarbenen vom Schrock-Typ gelang es, 1,6-Heptadiene in einer lebenden Cyclopolymerisation zu Polyenen umzusetzen, die Fünf- und Sechsringe nebeneinander enthalten.^[2,3,8] Diese Polymere sind in organischen Solventien wie Benzol, Toluol, CH_2Cl_2 und $CHCl_3$ gut löslich und weisen gute Langzeitbeständigkeiten gegen Sauerstoff sowie hohe effektive Konjugationslängen N_{eff} auf.^[2,3,9] Schema 1 zeigt den jeweiligen Reaktionsweg zu Fünf- und Sechsringstrukturen.^[2]



Schema 1. Mechanismus der Cyclopolymerisation von DEDPM mit Schrock-Initiatoren **A**.^[2,3]

Die Ringgröße wird durch sterische und elektronische Effekte der Liganden eines Schrock-Initiators **A** beeinflusst. Mit dem Molybdänkomplex $[Mo(N-2-tBu-C_6H_4)(CH-tBu)(O_2CCPh_3)_2]$ erhält man ausschließlich aus Sechsringen aufgebaute Polymere, da der sperrige Triphenylacetatrest das Monomer zu einer selektiven β -Addition zwingt.^[9] Während Cyclo- und 1-Alkinpolymerisationen leicht unter β -Addition verlaufen,^[9,10] gelang die Synthese von reinen Fünfringpolyenen mit Schrock-Initiatoren bislang nicht. Mit $MoCl_5$ -Initiatoren ist die Synthese von solchen Diethylidpropargylmalonat(DEDPM)-abgeleiteten Poly(1,2-(Cyclopent-1-enyl)vinylenen) zwar beschrieben, allerdings erhielt man dabei lediglich Oligomere mit einem niedrigen Polymerisationsgrad ($DP < 6$) und breiten Molekulargewichtsverteilungen ($PDI \leq 4.2$).^[11]

Mit dem Ziel, reine Fünfringpolymere zu synthetisieren, variierten wir die Imido- und Alkoxidligenanden in Komplexen vom Typ **A**. Basierend auf dem von Schrock et al. entwickelten Konzept der kleinen Alkoxide^[12] sowie unseren eigenen Ergebnissen der 1-Alkinpolymerisation,^[10,13] schlossen wir, dass eine kleine Ligandensphäre eine notwendige, aber nicht hinreichende Voraussetzung für die selektive α -Addition ist. Zusätzlich benötigt wurden Informationen über den elektronischen Einfluss der Alkoxidligenanden und über den sterischen Effekt der Arylimidosubstituenten. Wir synthetisierten eine Reihe von neuen Schrock-Initiatoren mit fluorierten und nichtfluorierten Alkoxiden. Drei dieser Komplexe ermöglichten die selektive α -Addition (belegt durch 1H -NMR-Untersuchungen der primären Insertionsprodukte). Sowohl mit **1** ($R = iPr$, $R' = tBu$) als auch mit **2** ($R = Me$, $R' = tBu$; Abbildung 1)^[14] gelang die Cyclopolymerisation von DEDPM in Gegenwart einer Base (Chinuclidin) unter Bildung von Ferrocenyl(Fc)-terminiertem PolyDEDPM, das zu mehr als 95 % Fünfring-Einheiten enthält. Mit **3** ($R = R' = iPr$) genügte sogar eine Anfangstemperatur von $-30^\circ C$.

Die Strukturen der Polymere wurden durch Standardverfahren anhand der Modellverbindungen 4,4-Bis(ethoxycarbonyl)cyclopent-1-en und 4,4-Bis(ethoxycarbonyl)cyclohex-1-en identifiziert (relativer Fehler $< 3\%$).^[2] Ein typisches ^{13}C -NMR-Spektrum eines Polymers, das aus Fünf- und Sech-

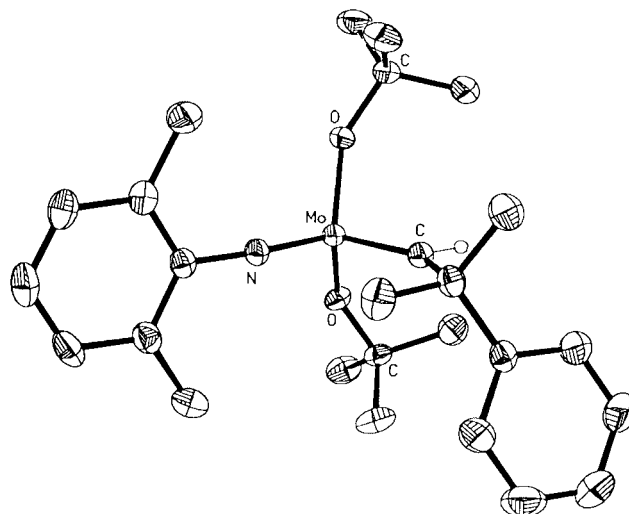


Abbildung 1. Struktur von **2** im Kristall (ORTEP).

ringen aufgebaut ist, enthält zwei Sätze von Carbonyl-Resonanzsignalen, die den unterschiedlichen chemischen Umgebungen innerhalb der Polymerkette zugeschrieben werden (Abbildung 2, oben). Demgegenüber tritt in den ^{13}C -NMR-Spektren der reinen Fünfringpolymere ein einziges scharfes Carbonylsignal auf (Abbildung 2, unten).

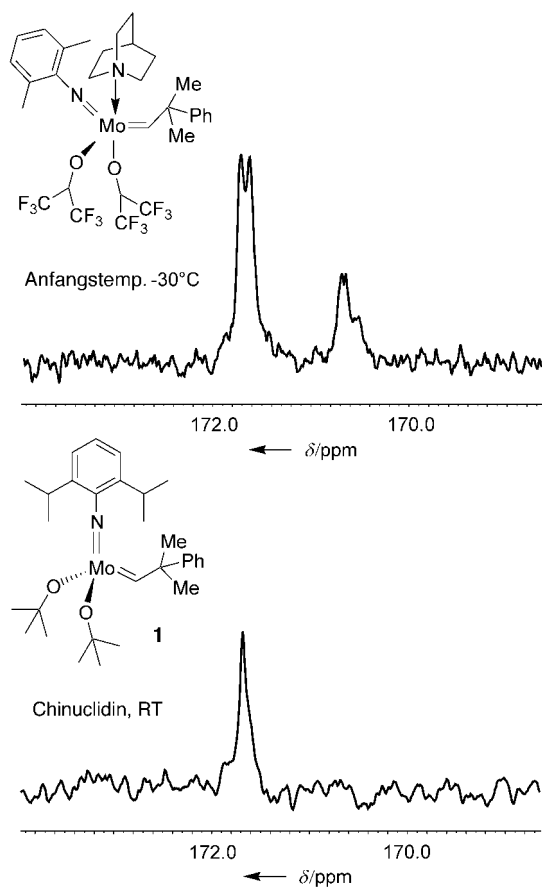


Abbildung 2. ^{13}C -NMR-Spektren von Poly-DEDPM₅₀ mit 70 % (oben) und mehr als 95 % Fünfringanteil (unten).

Bei Polymerisationen mit **1–3** hängt M_n jeweils linear von den DEDPM-Monomeräquivalenten N ab (für **1** in Abbildung 3 gezeigt). Aus Abbildung 3 geht hervor, dass es

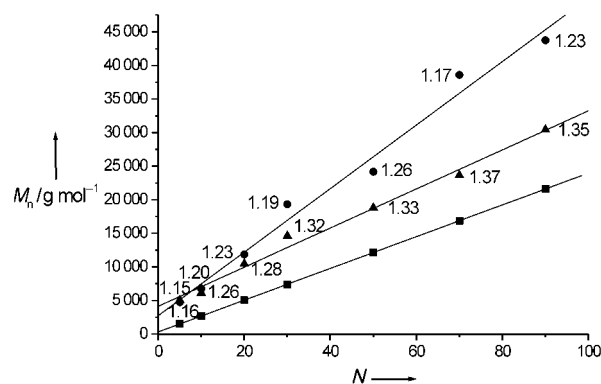


Abbildung 3. Auftragung von M_n gegen die DEDPM-Monomeräquivalente N für die Polymerisation mit **1**/Chinuclidin. Die PDIs der gebildeten Poly-DEDPMs sind angegeben. ●: Gelpermeationschromatographie (PS-Standard), ▲: Lichtstreuung, ■: berechnet.

notwendig ist, das Molekulargewicht mit absoluten Methoden, z.B. Lichtstreuung, zu bestimmen. Aus den Daten in Abbildung 3, den niedrigen Polydispersitäten (< 1.4) sowie dem vollständigen Monomerverbrauch schließen wir, dass weder Kettenabbruch noch Kettenübertragung auftreten. Die Existenz eines lebenden Systems (\geq Klasse 5) wurde durch die stufenweise Synthese von Poly-DEDPM belegt.^[15]

Abbildung 3 spiegelt die für **1–3** erhaltenen kinetischen Daten ausgezeichnet wider. Für die Initiatoren **1**, **2** und **3** wurden k_p/k_t -Werte von 114, 9 bzw. 14 bestimmt. Diese Ergebnisse erklären die kleine (positive) Abweichung der Lichtstreuendaten von den berechneten Molekulargewichten. Die breite Anwendbarkeit der Initiatoren konnte von uns dadurch belegt werden, dass andere Fc-terminierte Polyene, die bei -30°C mit **1** aus sperrigen Monomeren wie Di-(1*S*,2*R*,5*S*)-(+)-menthyldipropargylmalonat entstehen, ebenfalls zu mehr als 95 % aus Fünfringen aufgebaut sind.

Während die Ringgrößenverteilung zuverlässig mit ^{13}C -NMR-Spektroskopie bestimmt werden kann, erfordert die Untersuchung der Taktizität und der *E/Z*-Verhältnisse einige zusätzliche Änderungen im Monomer. Wie bereits für Norborn-2-en- und Norbornadien-Derivate gezeigt werden konnte,^[16,17] muss ein zusätzliches Chiralitätselement eingeführt werden, das die Symmetrie zwischen den einzelnen repetitiven Einheiten aufhebt. Aus diesem Grund wurde 4-(Ethoxycarbonyl)-4-(1*S*,2*R*,5*S*)-(+)-menthoxycarbonyl-1,6-heptadiin **4** mit **1** in Gegenwart von Chinuclidin cyclopolymerisiert. Das ^{13}C -NMR-Spektrum von Poly-**4** (Abbildung 4) zeigt zwei scharfe Carbonyl-Resonanzsignale der beiden unterschiedlichen Estergruppen des Polymers bei $\delta \approx 171$ ppm. Das scharfe Signal des C4-Atoms bei $\delta = 57$ ppm und das des Vinylen-C-Atoms bei $\delta = 123$ ppm weisen auf eine hoch regelmäßige Fünfringstruktur hin. Anhand von Symmetrieüberlegungen kann durch ^1H -NMR-Untersuchungen zwischen den wenigen möglichen regelmäßigen Strukturen (*cis*, *trans*, *iso*- oder *syndiotaktisch*) unterschieden werden.^[16] Bei entsprechender Auflösung der olefinischen Signale sollte sogar die Taktizität bestimmt werden können. Dazu wurde das ^1H , ^1H -COSY-NMR-Spektrum ($[\text{D}_8]$ Toluol, 500 MHz, 85°C) von Poly-**4**₅₀ aufgenommen. Es konnten zwei Signalsätze von *trans*-gekoppelten H-Atomen bei $\delta = 6.19, 6.83$ ppm ($J = 16.5$ Hz) und $\delta = 6.60, 7.16$ ppm ($J = 16.0$ Hz) zweifelsfrei den beiden Endgruppen $\text{FcCH}=\text{CH-P}$ und $\text{P-HC}=\text{CHCMe}_2\text{Ph}$ (P = Polymerkette) zugeordnet werden. Ein (verbreitertes) Signal bei $\delta = 7.1$ ppm, das die Summe der olefinischen Protonen entlang der Polymerkette wiedergibt, zeigte keine beobachtbare Kopplung. Wenngleich die Ergebnisse auf eine hoch taktische Struktur von Poly-**4** hindeuten, kann nicht ausgeschlossen werden, dass eine doch vorhandene Kopplung aufgrund sehr ähnlicher chemischer Verschiebungen nicht beobachtet wird. Daher ist es nicht möglich, eine Taktizität eindeutig anzugeben.

Trotz der Vielzahl der Ergebnisse kann über einen allgemeinen Mechanismus der Bildung regelmäßiger Strukturen nur spekuliert werden. Es wurde festgestellt, dass zum einen ausschließlich nichtfluorierte Alkoxidlignanden zu einer einheitlichen Polymerstruktur führen und zum anderen die Hilfsbase sowie die Temperatur die Polymerstruktur signifikant beeinflussen. Dies lässt darauf schließen, dass die

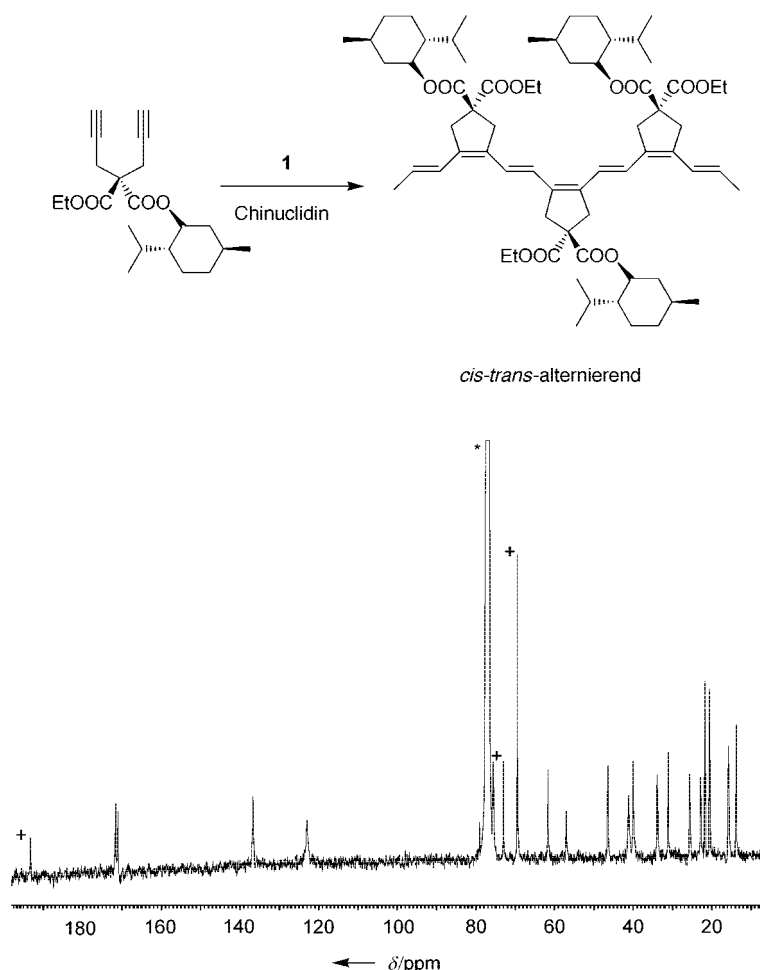


Abbildung 4. Bildung und ^{13}C -NMR-Spektrum von chiralem alternierendem *cis-trans*-Poly-4 (DP = 50, $M_n = 18\,600\text{ g mol}^{-1}$, PDI = 1.26; *: CDCl_3 , +: nichtumgesetztes Ferroceninaldehyd).

Geschwindigkeit der gegenseitigen Umlagerung von *syn*- und *anti*-Form des Initiators eine Rolle spielt. So zeigen Initiatoren mit nichtfluorierten Alkoxidligenanden eine rasche *syn-anti*-Umlagerung,^[18] und die Gegenwart einer Base begünstigt die Bildung von (basenkoordinierten) *anti*-Isomeren.^[19] Eine quantitative Beschreibung würde eine genauere Kenntnis der Umlagerungskinetik von fluorierten Molybdän-Alkoxid-Komplexen erfordern. Leider ist diese Umlagerung zu schnell, um Reaktivitätsunterschiede zwischen einem *syn*- und *anti*-Rotamer mit gängigen Methoden bestimmen zu können.

Uns gelang durch lebende Polymerisation die erstmalige Synthese von chiralen *cis-trans*-alternierenden Polyenen, die zu mehr als 95% aus Fünfringen aufgebaut sind und definierte Endgruppen enthalten. Die physikalischen Eigenschaften dieser Polyene unterscheiden sich gravierend von denen bekannter Poly(heptadiene) mit schlechter definierten Strukturen. Sie zeigen eine bathochrome Verschiebung im UV/Vis-Spektrum (591 nm gegenüber 511 nm für Sechsringstrukturen, entsprechend einem N_{eff} -Wert von 52) sowie völlig andere Löslichkeitseigenschaften. Sie sind in Lösung und in Substanz unter Luft über Monate stabil, und unter Helium wird bis 180 °C keine thermische Zersetzung festgestellt. Sie

weisen eine Glasübergangstemperatur von ca. 25 °C (abhängig vom Polymerisationsgrad) und ausgezeichnete Filmbildungseigenschaften auf.

Experimentelles

Alle Experimente wurden unter Stickstoff in einer Handschuhbox (Fa. MBraun) oder mit Standard-Schlenk-Techniken ausgeführt. $[\text{Mo}(N\text{-}2,6\text{-}i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3)(\text{CHCMe}_2\text{Ph})(\text{OTf})_2]\cdot\text{DME}$, $[\text{Mo}(N\text{-}2,6\text{-}i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3)(\text{CHCMe}_2\text{Ph})(\text{OTf})_2]\cdot\text{DME}$ und **1** sowie andere Verbindungen wurden nach Literaturangaben hergestellt.^[20]

Eingegangen am 6. Mai 2002 [Z19234]

- [1] T. A. Skotheim, R. L. Elsenbaumer, J. R. Reynolds, *Handbook of Conducting Polymers*, 2. Aufl., Dekker, New York, **1997**; J. L. Brédas, R. Silbey in *Conjugated Polymers*, Kluwer, Dordrecht, **1991**; A. J. Heeger, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 2660–2682; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2591–2611; A. G. MacDiarmid, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 2649–2659; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2581–2590; H. Shirakawa, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 2642–2648; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2574–2580; T. Masuda, S. M. Abdul Karim, R. Nomura, *J. Mol. Catal. A* **2000**, *160*, 125–131.
- [2] H. H. Fox, R. R. Schrock, *Organometallics* **1992**, *11*, 2763–2765.
- [3] H. H. Fox, M. O. Wolf, R. O'Dell, B. L. Lin, R. R. Schrock, M. S. Wrighton, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 2827–2843.
- [4] J. K. Stille, D. A. Frey, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 1697–1701; H. W. Gibson, A. J. Epstein, H. Rommelmann, D. B. Tanner, X. Q. Yang, J. M. Pochan, *J. Phys. Colloq.* **1983**, *C3*, 651–656.
- [5] K. J. S. Harrell, S. T. Nguyen, *Abstr. Pap. Am. Chem. Soc.* **1999**, 217, 121.
- [6] S.-K. Choi, Y.-S. Gal, S.-H. Jin, H.-K. Kim, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1645–1616.
- [7] C. Sivakumar, T. Vasudevan, A. Gopalan, T.-C. Wen, *Polymer* **2002**, *43*, 1781–1787.
- [8] M. R. Buchmeiser, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1565–1604.
- [9] F. J. Schattenmann, R. R. Schrock, W. M. Davis, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 3295–3296; F. J. Schattenmann, R. R. Schrock, *Macromolecules* **1996**, *29*, 8990–8991.
- [10] M. Buchmeiser, *Macromolecules* **1997**, *30*, 2274–2277.
- [11] S.-H. Kim, Y.-H. Kim, H.-N. Cho, S.-K. Kwon, H.-K. Kim, S.-K. Choi, *Macromolecules* **1996**, *29*, 5422–5426.
- [12] R. R. Schrock, S. Luo, N. Zanetti, H. H. Fox, *Organometallics* **1994**, *13*, 3396–3398; R. R. Schrock, S. Luo, J. C. Lee, Jr., N. C. Zanetti, W. M. Davis, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 3883–3895.
- [13] M. R. Buchmeiser, N. Schuler, N. Kaltenhauser, K.-H. Ongania, I. Lagoja, K. Wurst, H. Schottenberger, *Macromolecules* **1998**, *31*, 3175–3183; M. R. Buchmeiser, N. Schuler, H. Schottenberger, I. Kohl, A. Hallbrucker, K. Wurst, *Des. Monomers Polym.* **2000**, *3*, 421–446.
- [14] G. M. Sheldrick, SHELXL-93: Program for the Refinement of Crystal Structures, Universität Göttingen, **1993**; G. M. Sheldrick, SHELXS-86: Program for Crystal Structure Solutions, Universität Göttingen, **1986**; Z. Otwinowski, W. Minor, *Methods Enzymol.* **1996**, 276. Kristallabmessungen: $0.4 \times 0.25 \times 0.1\text{ mm}$, triklin, $P\bar{1}$ (Nr. 2), $a = 1025.99(4)$, $b = 1031.93(6)$, $c = 1273.37(9)\text{ pm}$, $\alpha = 86.885(3)$, $\beta = 89.483(3)$, $\gamma = 81.720(4)^\circ$, $V = 1.33216(13)\text{ nm}^3$, $\mu = 0.512\text{ mm}^{-1}$, $1.60 \leq \theta \leq 22.97^\circ$, $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung ($\lambda = 0.71073\text{ Å}$), $T = 233(2)\text{ K}$; 6249 gemessene Reflexe, davon 3670 unabhängige ($R_{\text{int}} = 0.0223$), 3294 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$; keine Absorptionskorrektur, Verfeinerung durch Volle-Matrix-kleinste-Fehlerquadrate gegen F^2 , finale R -Indices [$I > 2\sigma(I)$]: $R1 = 0.0290$, $wR2 = 0.0675$; R -Indices (gesamt): $R1 = 0.0353$, $wR2 = 0.0706$; Intensitäten wurden mit DENZO integriert und mit SCALEPACK skaliert; Verfeinerung gegen F^2 . Das Carben-H-Atom an C1 wurde als reguläres Atom mit isotropem Temperaturfaktor verfeinert, alle anderen H-Atome auf berechneten Lagen „reitend“; Alle Nichtwasserstoffatome wurden mit anisotropen Temperaturfaktoren verfeinert. CCDC-179436 enthält die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten

sind kostenlos über www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving.html erhältlich (oder können bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: Cambridge Crystallographic Data Centre, 12, Union Road, Cambridge CB2 1EZ; Fax: (+44) 1223-336-033; oder deposit @ccdc.cam.ac.uk).

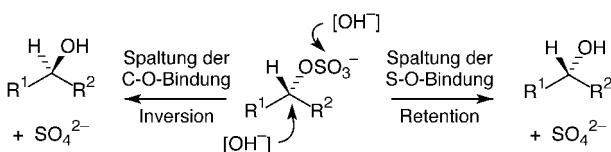
- [15] K. Matyjaszewski, *Macromolecules* **1993**, *26*, 1787–1788.
 [16] R. O'Dell, D. H. McConville, G. E. Hofmeister, R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 3414–3423.
 [17] R. R. Schrock, *Polyhedron* **1995**, *14*, 3177–3195.
 [18] J. H. Oskam, R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 7588–7590; J. H. Oskam, R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 11831–11845.
 [19] R. Schlund, R. R. Schrock, W. E. Crowe, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 8004–8006; R. R. Schrock, W. E. Crowe, G. C. Bazan, M. DiMare, M. B. O'Regan, M. H. Schofield, *Organometallics* **1991**, *10*, 1832–1043.
 [20] J. H. Oskam, H. H. Fox, K. B. Yap, D. H. McConville, R. O'Dell, B. J. Lichtenstein, R. R. Schrock, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *459*, 185–197.

Enantioselektive Stereoinversion in der kinetischen Racemattrennung von *rac-sec*-Alkylsulfatestern durch Hydrolyse mit Alkylsulfatase aus *Rhodococcus ruber* DSM 44541 liefert homochirale Produkte**

Mateja Pogorevc, Wolfgang Kroutil, Sabine R. Wallner und Kurt Faber*

Sulfatasen katalysieren die hydrolytische Spaltung von Sulfatesterbindungen unter Freisetzung von anorganischem Sulfat und dem entsprechenden Alkohol.^[1] Abhängig vom Enzymtyp und seines katalytischen Mechanismus, kann die enzymatische Hydrolyse von *sec*-Alkylsulfaten entweder unter Retention – unter Spaltung der S-O-Bindung – oder unter Inversion – unter Spaltung der C-O-Bindung – der Konfiguration am chiralen Kohlenstoffatom erfolgen (Schema 1).^[2,3]

Die Fähigkeit von *sec*-Alkylsulfatasen, während der Katalyse ein Stereozentrum zu invertieren, macht sie zu idealen Kandidaten für den Einsatz in so genannten enantiokon-



Schema 1. Stereochemische Wege der enzymatischen Sulfatesterhydrolyse.

[*] Prof. Dr. K. Faber, Mag. Dr. M. Pogorevc, Dipl.-Ing. Dr. W. Kroutil, Mag. S. R. Wallner
 Institut für Organische und Bioorganische Chemie
 Universität Graz
 Heinrichstraße 28, A-8010 Graz (Österreich)
 Fax: (+43) 316-380-9840
 E-mail: Kurt.Faber@uni-graz.at

[**] Wir danken der Degussa AG (Frankfurt) für die finanzielle Unterstützung und T. Riermeier und H. Trauthwein für ihre wertvollen Beiträge.

vergenten Prozessen.^[4] Solche Prozesse ermöglichen die Transformation von Enantiomerenpaaren in gegenläufiger Stereochemie zu einem einzigen stereoisomerenreinen Produkt in 100 % theoretischer Ausbeute. Andere Enzyme, die diese Fähigkeit aufweisen, sind a) Epoxidhydrolasen,^[5] b) Dehalogenasen^[6] und c) Glycosidasen.^[7] Bislang wurden einige wenige Alkylsulfatasen biochemisch untersucht und charakterisiert;^[1] diese Enzyme fanden jedoch keine Anwendung in präparativen Biotransformationen.^[8]

Im Rahmen eines Bakterienscreenings der Gattung *Actinomyces* mit *rac*-2-Octylsulfat als Substrat^[9] wurden sieben aktive Stämme identifiziert, die das Substrat unter Bildung von 2-Octanol und anorganischem Sulfat hydrolysieren. Die Alkylsulfataseaktivität des aktivsten Stammes – *Rhodococcus ruber* DSM 44541 – wurde genauer untersucht:

- 1) Die *sec*-Alkylsulfataseaktivität war konstitutiv in Bezug auf Substratinduktion und war in ruhenden Zellen vorhanden, die auf einem komplexen Medium gezüchtet wurden.^[5a]
- 2) Die Aktivität konnte durch Lyophilisieren aus Tris-HCl-Puffer (pH 7.5, 10 mM) und Aufbewahrung bei +4 °C über mehrere Monate aufrechterhalten werden.
- 3) Die Reaktion wurde von einem löslichen, monomeren Protein (genannt RS2) katalysiert, unabhängig von einem bekannten Cofaktor.^[10]
- 4) Die Sulfatesterhydrolyse erfolgte unter Inversion des chiralen Zentrums. Mit enantiomerenreinem (*R*)-2- und (*R*)-3-Octylsulfat als Substrat wurden (*S*)-2- bzw. (*S*)-3-Octanol ohne Racemisierung mit einem Enantiomerenüberschuss > 99 % erhalten.
- 5) Um die Stereo- und Enantioselektivität dieser biokatalytischen Aktivität zu ermitteln, wurden sowohl Substrattoleranz als auch Enantioselektivität untersucht. Die Daten in Tabelle 1 zeigen einen klaren Trend: Das Enzym zeigte ausgezeichnete Regioselektivität bei *rac-sec*-Alkylsulfaten *rac*-**1a–d**^[9] mittlerer Kettenlänge. Im Unterschied zur schnellen Umsetzung von *sec*-Alkylsulfaten konnte bei dem *prim*-Sulfatester **1e** keine Reaktion beobachtet werden. Die Enantioselektivität für Substrat **1b** – ausgedrückt als „Enantiomeric Ratio“ (*E*-Wert^[11]) – war gut, da aufgrund des signifikanten Größenunterschiedes der Sub-

Tabelle 1. Stereoselektivitäten der enzymatischen Sulfatesterhydrolyse

Substrat	R ¹	R ²	Umsatz [%]	ee _P [%]	Enantioselektivität (<i>E</i>) ^[11]
<i>rac</i> - 1a	<i>n</i> -C ₅ H ₁₁	CH ₃	3.6	– ^[a]	–
<i>rac</i> - 1b	<i>n</i> -C ₆ H ₁₃	CH ₃	46	82	21
<i>rac</i> - 1c	<i>n</i> -C ₅ H ₁₁	C ₂ H ₅	38	52	4.3
<i>rac</i> - 1d	<i>n</i> -C ₄ H ₉	<i>n</i> -C ₃ H ₇	68	9	< 2
1e	<i>n</i> -C ₇ H ₁₅	H	0	–	–
<i>rac</i> - 1c	<i>n</i> -C ₅ H ₁₁	C ₂ H ₅	33	74	9.5 ^[b]
<i>rac</i> - 1c	<i>n</i> -C ₅ H ₁₁	C ₂ H ₅	25	90	30 ^[c]
<i>rac</i> - 1c	<i>n</i> -C ₅ H ₁₁	C ₂ H ₅	9	99	> 200 ^[d]

[a] Sehr langsame Reaktion. [b] Teilgereinigtes Enzym RS2 in Gegenwart von DEAE-Dextran (5 % (w/v)). [c] In Gegenwart von Cetyltrimethylammoniumbromid (0.2 % (w/v)). [d] In Gegenwart von Fe^{III} (5 mM).