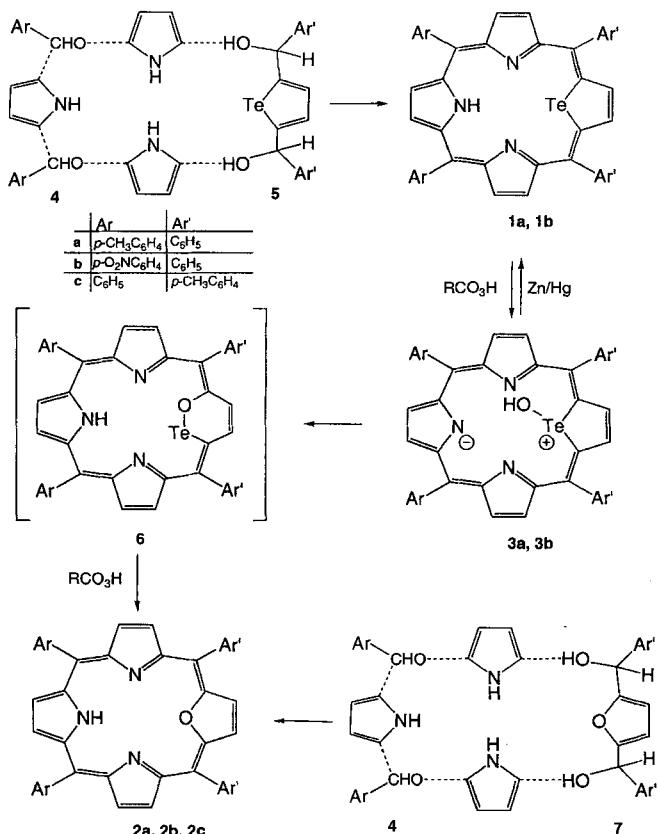


- P. Paoli, R. Pepino, *Synthesis* **1994**, 672; Erweiterung der Asinger-Kondensation (A-4CR) auf 5,6-Dihydro-2H-oxazine: A. Dömling, I. Ugi, *Tetrahedron* **1993**, 49, 9495; 4-Hydroxy-methyl-2,5-dihydro-1,3-oxazole via A-4CR: A. Dömling, A. Bayler, I. Ugi, *Tetrahedron* **1995**, 51, 755; Hydrochloride von Aminosäuren, Di- und Tripeptide als Säurekomponenten in der U-4CR: M. Hatam, D. Tehranfar, J. Martens, *Synthesis* **1994**, 619.
- [4] G. J. Koomen, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1993**, 112, 51.
- [5] J. M. Frere, M. Nguyen-Disteche, J. Coyette, B. Joris in *Chemistry of  $\beta$ -Lactams* (Hrsg.: M. I. Page), Chapman & Hall, Cambridge, 1992, S. 148.
- [6] Symposia in Print No. 8: *Recent Advances in the Chemistry and Biology of  $\beta$ -Lactams and  $\beta$ -Lactam Antibiotics* (*BioMed. Chem. Lett.* **1993**, 3, 2135).
- [7] Übersichtsartikel: L. N. Jungheim, T. A. Shepherd, *Chem. Rev.* **1994**, 94, 1553.
- [8] Nucleosidanaloge mit Azetidineneinheit wurden kürzlich beschrieben: F. Hosono, S. Nishiyama, S. Yamamura, T. Izawa, K. Kato, *BioMed. Chem. Lett.* **1994**, 4, 2083; Chimäre, aufgebaut aus einer  $\beta$ -Lactameinheit und einer Steroideinheit, werden an anderer Stelle beschrieben: K. Kehagia, A. Dömling, I. Ugi, *Tetrahedron* **1995**, 51, 9519.
- [9] C. H. O'Callaghan, R. B. Sykes, S. E. Stanforth, *Antimicrob. Agents Chemother.* **1976**, 10, 254; D. Greenwood, F. O'Grady, *ibid.* **1976**, 10, 249; A. J. Corraz, S. L. Dax, N. K. Dunlap, N. H. Georgopapadakou, D. D. Keith, D. L. Pruss, P. L. Rossman, R. Then, J. Unowsky, C.-C. Wei, *J. Med. Chem.* **1992**, 35, 1828, zit. Lit.
- [10] A. P. Martinez, W. W. Lee, *J. Org. Chem.* **1965**, 30, 317; M. Yu. Lidak, R. A. Paegle, M. G. Plata, Yu. P. Shvachkin, *Chem. Heterocycl. Compd.* **1971**, 494.
- [11] K. Kehagia, D. Dömling, I. Ugi, *Tetrahedron* **1995**, 51, 139.
- [12]  $\beta$ -Aminosäuresynthesen: J. G. Rico, *Tetrahedron Lett.* **1994**, 35, 6599; Übersichtsartikel: D. C. Cole, *Tetrahedron* **1994**, 50, 9517.
- [13] A. Dömling, M. Starnecker, M. Mayer, I. Ugi, unveröffentlichte Ergebnisse.



Schema 1. Zusammenfassung der im Text diskutierten Umsetzungen.

Schema 1 faßt die präparativen Arbeiten zusammen. Die 21-Telluraporphyrine **1a** und **1b** sowie die 21-Oxaporphyrine **2a**, **2b** und **2c** wurden durch Kondensation von Pyrrol, einem substituierten Benzaldehyd (**4a**, **4b** bzw. **4c**) und dem geeigneten  $\alpha,\alpha'$ -disubstituierten Tellurophen **5** oder Furan **6** hergestellt. Diese Vorgehensweisen folgen der bereits für die Synthese von 21-Thiaporphyrin und 21-Selenaporphyrin eingesetzten Methoden<sup>[1, 3]</sup>. Nach chromatographischer Aufarbeitung erhält man die Makrocyclen **1a** und **2a** in 20 bzw. 15% Ausbeute. **1a** und **2c** wurden röntgenographisch charakterisiert<sup>[6, 7]</sup> (Abb. 1 und 2). Die Größe des Telluratoms (Te-C1 2.083(9), Te-C4 2.065(9) Å) führt zu einer Verzerrung des zentralen Ringgerüsts von **1a**, so daß der Abstand zwischen N1 und N3 mit 4.65(2) Å im Vergleich zum Stammporphyrin vergrößert ist. Der Abstand Te-N2 beträgt 3.13(1) Å. Überraschenderweise ist dieser Makrocyclus mit dem größeren Heteroatom im zentralen Ringgerüst im Gegensatz zu dem deutlich nichtplanaren 21-Oxoporphyrin **2c** nahezu planar. Eine ähnliche Nichtplanarität tritt auch bei einer kristallinen Modifikation von Tetraphenylporphyrin selbst auf<sup>[8]</sup>. Die Bindungslängen  $C_{\beta}-C_{\beta}$  und  $C_{\alpha}-C_{\beta}$  betragen in **1a** 1.37(2) bzw. 1.42(2) Å, in Tellurophenen 1.45(1) bzw. 1.34(1) Å<sup>[9]</sup>, in **2c** 1.363(4) bzw. 1.403(4) und in Furan 1.425 bzw. 1.322 Å<sup>[10]</sup>. Die Vertauschung der Bindungslängen  $C_{\beta}-C_{\beta}$  und  $C_{\alpha}-C_{\beta}$  bei **1a** und Tellurophenen sowie bei **2c** und Furan zeigt, daß die Tellurophen- oder Furaneinheiten in die Delokalisierung des  $\pi$ -Elektronensystems miteinbezogen sind.

Im Gegensatz zu 21-Thiaporphyrinen und 21-Selenaporphyrinen sind 21-Telluraporphyrine luftempfindlich. Rote Lösungen von **1a** werden, wenn sie einige Minuten der Luft ausgesetzt sind, allmählich grün. Wird **1a** mit *m*-Chlorperoxybenzoësäure behandelt, beschleunigt sich die Farbveränderung, und man erhält zwei Produkte: Wird die Peroxsäure im Überschuß zuge-

## Änderung der Reaktivität eines Tellurophenen durch eine Porphyrinumgebung: Synthese und Oxidation von 21-Telluraporphyrin\*\*

Lechosław Łatos-Grażyński\*, Ewa Pacholska,  
Piotr J. Chmielewski, Marilyn M. Olmstead und  
Alan L. Balch\*

Zu den in jüngerer Zeit hergestellten Heteroatom-Analoga von Porphyrinen, in denen von den vier Stickstoffatomen der Tetrapyrrol-Einheiten eines oder mehrere durch O, S, Se oder CH ersetzt ist, gehören auch neuartige Makrocyclen mit veränderter Größe des zentralen Ringgerüsts und der Fähigkeit zur Bindung von Metall-Ionen<sup>[1–4]</sup>. So koordiniert die Thiopheneinheit von 21-Thiaporphyrin  $\eta^1$  an eine Vielzahl von Übergangsmetall-Ionen<sup>[2]</sup>. Der Einfluß der Heteroatomsubstitution auf die Aromatizität des Makrocyclus wurde ebenfalls untersucht<sup>[3]</sup>. Wir beschreiben hier die Synthese der 21-Telluraporphyrine **1** sowie ihre Oxidation zu den 21-Oxaporphyrinen **2**<sup>[5]</sup>, die über die neuen Te-OH-Verbindungen **3** als isolierbare Intermediate verläuft. Umsetzungen mit den neuen Makrocyclen **1** zeigen die bemerkenswerte Fähigkeit der Porphyrinumgebung, die grundsätzliche Reaktivität der Telluropheneneinheit zu verändern.

[\*] Prof. Dr. L. Łatos-Grażyński, E. Pacholska, Dr. P. J. Chmielewski

Institute of Chemistry

University of Wrocław

50 383 Wrocław (Polen)

Telefax: Int. + 71/222-348

E-mail: llg@chem.uni.wroc.pl

Prof. Dr. A. L. Balch, Dr. M. M. Olmstead

Department of Chemistry

University of California, Davis

Davis, CA 95616 (USA)

Telefax: Int. + 916/752-8995

E-mail: albalch@ucdavis.edu

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom polnischen State Committee for Scientific Research KBN (Grant 2.0732.91.01) und von der US National Science Foundation (Grant INT-9114389) gefördert.

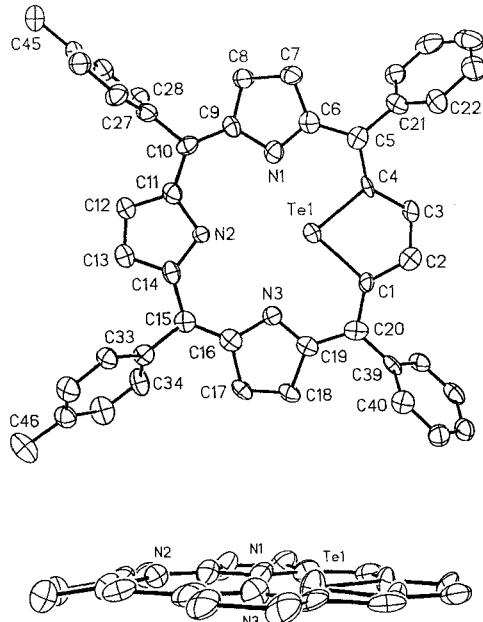


Abb. 1. Zwei Ansichten der Struktur des 21-Telluraphyrins **1a** im Kristall (thermische Ellipsoide aller Nichtwasserstoffatome für 50 % Wahrscheinlichkeit). Im unteren Teil der Abbildung wurden zur Verdeutlichung der Abweichungen von der Planarität die Arylgruppen weggelassen.

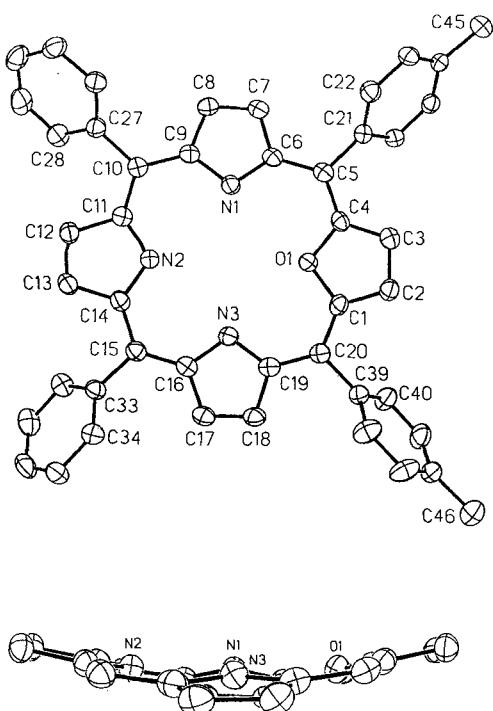


Abb. 2. Zwei Ansichten der Struktur des 21-Oxaphorpyrin **2c** im Kristall, die denen in Abbildung 1 entsprechen.

geben, bildet sich über das grüne Intermediat **3a** das rotbraune 21-Oxaphorpyrin **2a**. Wird das Oxidationsmittel im Unterschluß zugesetzt, so kann **3a** isoliert werden. Wird **3a** weiter mit *m*-Chlorperoxybenzoësäure behandelt oder längere Zeit Luftsauerstoff ausgesetzt, entsteht **2a**; durch Behandlung mit Zinkamalgam oder Natriumdithionit kann **3a** zu **1a** reduziert werden. Grünes **3b** wurde in kristalliner Form isoliert. Die Ergebnisse einer Röntgenstrukturuntersuchung sind in Abbildung 3

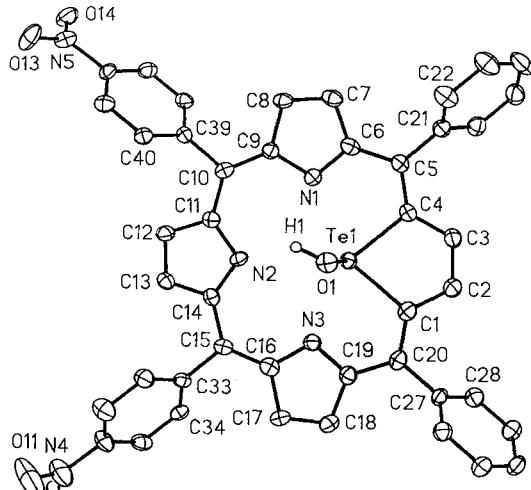


Abb. 3. Zwei Ansichten der Struktur von **3b** im Kristall, die denen in Abbildung 1 entsprechen.

gezeigt<sup>[11]</sup>. Im neuen Telluraphyrin ist ein Sauerstoffatom an das Telluratom gebunden, und ein Proton vom Pyrrolstickstoffatom zum Sauerstoffatom gewandert; es resultiert ein Zwitterion mit einer Hydroxygruppe am Tellur. Das Wasserstoffatom der Hydroxygruppe wurde durch Differenz-Fourier-Synthese eindeutig lokalisiert. Seine Position wurde mit der auf dem gebundenen Sauerstoffatom „reitenden“ O-H-Bindung (Bindungsänge 0.92 Å und  $U = 0.03 \text{ \AA}^2$ ) nachträglich verfeinert. Der Hydroxysubstituent ist so positioniert, daß die Te-O-Bindung durch die Porphyrinebene verläuft. Die Te-O-Bindungsänge von 1.916(4) Å ähnelt der kürzeren der beiden Te-O-Bindungsängen (1.890, 2.554 Å) in dimerem Diphenyltelluroxid<sup>[12]</sup>. Die Hydroxygruppe am Telluratom steht über eine schwache Wasserstoffbindung mit der *trans*-ständigen Pyrroleinheit, die nach oben gegen die Hydroxygruppe geneigt ist, in Wechselwirkung. Der N-H-Abstand beträgt 2.243 Å.

Die leichte Oxidation des Telluratoms der Telluropheneinheit in **1** und schließlich deren Umwandlung in ein Furan bei Behandlung mit einer Peroxysäure ist für Tellurophene unüblich<sup>[13]</sup>. Wir schlagen in Schema 1 vor, daß die Umwandlung von **3** in **2** über ein Intermediat verläuft, in dem die Telluropheneinheit erweitert ist (Intermediat **6**). Verwandte Ringerweiterungen von Selenophen- und Thiopheneinheiten enthaltenden Verbindungen sind bekannt<sup>[14]</sup>. Organotellurverbindungen mit Te-O-Bindungen sind selten und in reiner kristalliner Form schwierig zu erhalten<sup>[15]</sup>. Im vorliegenden Fall hat die Porphyrineinheit, was präzedenzlos ist, als Protonendonator gedient und eine neue Form der Tellurkoordination stabilisiert.

#### Experimentelles

**1a:** Zu einer gemäß Lit. [1] hergestellten Lösung von 1.1 g (3 mmol) 2,5-Bis(hydroxyphenylmethyl)tellurophen **5a**, 2.0 g (17 mmol) *p*-Tolylaldehyd **4a** und 1.3 g (20 mmol) Pyrrol in 0.5 mL sauerstofffreiem Dichlormethan gibt man 1 mL Bortrifluorid, röhrt unter Lichtausschluß eine Stunde unter Stickstoff, gibt 4.0 g (17 mmol) Chloranil zu, erhitzt eine Stunde unter Rückfluß, engt bis zur Trockne ein, nimmt den Rückstand in sauerstofffreiem Dichlormethan auf und chromat-

graphiert mit basischem Aluminiumoxid. Man fängt die erste rotbraune Fraktion auf, engt bis zur Trockne ein und chromatographiert den Rückstand unter Stickstoff mit sehr feinem Kieselgel unter Druck mit Benzol/Cyclohexan (3/1 v/v). Man fängt die erste rote Fraktion auf, engt bis zur Trockne ein, kristallisiert aus Chloroform/Methanol um und erhält 425 mg (20%) **1a**. MS (EI):  $m/z$  756 (100%), 758 (95%).  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 10.421 (s, 2 H), 8.642 (d, 2 H,  $^3J(\text{H},\text{H})$  = 1.8 Hz), 8.579 (s, 4 H), 8.230 (d, 4 H,  $^3J(\text{H},\text{H})$  = 7.5 Hz), 8.105 (d, 4 H,  $^3J(\text{H},\text{H})$  = 7.8 Hz), 7.815 (m, 4 H), 7.724 (m, 2 H), 7.554 (d, 4 H,  $^3J(\text{H},\text{H})$  = 7.5 Hz), 2.690 (s, 6 H), ~1.544 (s, 1 H). UV/Vis:  $\lambda_{\max} [\text{nm}] (\epsilon, \text{M}^{-1} \text{cm}^{-1})$  = 440 (1.5  $\times 10^4$ ); 533 (1.6  $\times 10^4$ ); 574 sh; 622 (6.6  $\times 10^3$ ); 681 (6.6  $\times 10^3$ ).

Analog erhält man 100 mg (15%) **2a** ausgehend von 300 mg 2,5-Bis(hydroxyphe-nylmethyl)furan. MS (EI):  $m/z$  643 (100%).  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 9.132 (s, 2 H), 8.868 (s, 2 H), 8.609 (d, 2 H), 8.498 (d, 2 H,  $^3J(\text{H},\text{H})$  = 4.6 Hz), 8.160 (m, 4 H), 8.038 (d, 4 H,  $^3J(\text{H},\text{H})$  = 7.8 Hz), 7.742 (m, 6 H), 7.520 (d, 4 H,  $^3J(\text{H},\text{H})$  = 7.8 Hz), 2.673 (s, 6 H), -1.65 (s, 1 H). UV/Vis,  $\lambda_{\max} [\text{nm}] (\epsilon, \text{M}^{-1} \text{cm}^{-1})$  = 422 (9.3  $\times 10^4$ ); 478 (2.1  $\times 10^3$ ); 508 (9.9  $\times 10^3$ ); 540 (2.2  $\times 10^3$ ); 612 (1.7  $\times 10^3$ ), 672 (1.8  $\times 10^3$ ).

**3a:** Eine Lösung von 10 mg (0.013 mmol) **1a** in 5 mL Chloroform wurde mit *m*-Chlorperoxybenzoësäure im Molverhältnis 1:2 (11 mg einer 40% Mischung mit Benzoësäure, 0.026 mmol) eine Stunde lang behandelt. Die grüne Lösung wurde mit basischem Aluminiumoxid und Chloroform als Laufmittel chromatographiert. Man fängt die grüne Fraktion auf, kristallisiert aus Chloroform/Ethanol um und erhält 9 mg (90%) **3a** (dunkelgrüne Kristalle). MS (EI):  $m/z$  774.  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 10.425 (s, 2 H), 8.469 (d, 2 H), 8.400 (d, 2 H,  $^3J(\text{H},\text{H})$  = 4.6 Hz), 8.318 (s, 2 H), 8.214 (m, 4 H), 8.050 (m, 4 H), 7.535 (m, 4 H), 7.736 (m, 2 H), 7.485 (m, 4 H), 2.687 (s, 6 H). UV/Vis,  $\lambda_{\max} [\text{nm}] (\epsilon, \text{M}^{-1} \text{cm}^{-1})$  = 465 (8.2  $\times 10^4$ ); 485 (6.2  $\times 10^4$ ); 564 (9.7  $\times 10^3$ ); 629 sh; 659 (1.7  $\times 10^4$ ).

Analog erhält man mit *m*-Chlorperoxybenzoësäure (Molverhältnis 1:5) **2a**.

Die Verbindungen mit anderen Substitutionsmuster wurden analog erhalten.

Eingegangen am 20. März 1995 [Z 7814]

## Stichworte: Oxidationen · Porphyrinoide · Tellurverbindungen

- [1] a) A. Ulman, J. Manassen, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 6540; b) A. Ulman, J. Manassen, F. Frolov, D. Rabinovich, *Tetrahedron Lett.* **1978**, 1855; c) A. Ulman, J. Manassen, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* **1979**, 1066; d) A. Ulman, J. Manassen, F. Frolov, D. Rabinovich, *Inorg. Chem.* **1981**, *20*, 1987; e) R. J. Abraham, P. Leonard, A. Ulman, *Org. Magn. Reson.* **1984**, *22*, 561.
- [2] a) E. Vogel, W. Haas, B. Knipp, J. Lex, H. Schmidkler, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 445; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 406; b) E. Vogel, P. Röhrling, M. Sicken, B. Knipp, A. Herrman, M. Pohl, H. Schmidkler, J. Lex, *ibid.* **1989**, *101*, 1682 bzw. **1989**, *28*, 1651.
- [3] a) L. Latos-Grażyński, J. Lisowski, M. M. Olmstead, A. L. Balch, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 4428–4429; b) J. Lisowski, M. Grzeszczuk, L. Latos-Grażyński, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1987**, *106*, 319; c) L. Latos-Grażyński, J. Lisowski, M. M. Olmstead, A. L. Balch, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 1183; d) J. Lisowski, M. Grzeszczuk, L. Latos-Grażyński, *Inorg. Chim. Acta* **1989**, *161*, 153; e) L. Latos-Grażyński, J. Lisowski, M. M. Olmstead, A. L. Balch, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 3328; f) P. Chmielewski, M. Grzeszczuk, L. Latos-Grażyński, J. Lisowski, *ibid.* **1989**, *28*, 3546; g) L. Latos-Grażyński, M. M. Olmstead, A. L. Balch, *ibid.* **1989**, *28*, 4065; h) L. Latos-Grażyński, J. Lisowski, L. Szterenberg, M. M. Olmstead, A. L. Balch, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 4043; i) J. Lisowski, L. Latos-Grażyński, L. Szterenberg, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 1933; j) P. J. Chmielewski, L. Latos-Grażyński, *ibid.* **1992**, *31*, 5231; k) P. J. Chmielewski, L. Latos-Grażyński, E. Pacholska, *ibid.* **1994**, *33*, 1992.
- [4] a) P. J. Chmielewski, L. Latos-Grażyński, K. Rachlewicz, T. Głowiak, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 805; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 779; b) H. Furuta, T. Asano, T. Ogawa, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 767.
- [5] a) M. J. Broadhurst, R. Grigg, A. W. Johnson, *J. Chem. Soc. C* **1971**, 3681; b) A. W. Johnson in *Porphyrins and Metalloporphyrins* (Hrsg.: K. M. Smith), Elsevier, Amsterdam, **1975**, S. 279.
- [6] Kristallstrukturdaten für **1a**: Durch Einleiten von *n*-Hexan unter Sauerstoffausschluß in eine Dichlormethanolösung erhält man dunkelviolette Parallelipede von  $\text{C}_{46}\text{H}_{33}\text{N}_3\text{Te}$ . Raumgruppe  $P2_1$  (monoklin) mit  $a$  = 9.9640(10),  $b$  = 8.6020(10),  $c$  = 20.820(3) Å,  $\beta$  = 98.26(1)° bei 130 K mit  $Z$  = 2 mit monochromatischer  $\text{Cu}_{\text{K}\alpha}$ -Strahlung ( $\lambda$  = 1.54178 Å) (Nickelfilter). Die Verfeinerung der 2486 Reflexe mit 207 Parametern lieferte  $wR2$  = 0.1332 und  $R_1$  = 0.053 für 2431 Reflexe mit  $I > 2\sigma(I)$ . Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.
- [7] Kristallstrukturdaten für **2c** ·  $\text{CHCl}_3$ : Durch Einleiten von Ethanol in eine Chloroformlösung bilden sich schwarze Parallelipede von  $\text{C}_{47}\text{H}_{34}\text{Cl}_3\text{N}_3\text{O}$ . Raumgruppe  $P2_1/n$  (monoklin) mit  $a$  = 18.568(4),  $b$  = 10.740(2),  $c$  = 19.929(3) Å,  $\beta$  = 107.731(13)° bei 130 K mit  $Z$  = 4 mit monochromatischer  $\text{Cu}_{\text{K}\alpha}$ -Strahlung ( $\lambda$  = 1.54178 Å) (Nickelfilter). Die Verfeinerung der 4954 Reflexe mit 499 Parametern liefert  $wR2$  = 0.096 und  $R_1$  = 0.041 für 4220 Reflexe mit  $I > 2\sigma(I)$  [6].

- [8] S. J. Silvers, A. Tulinsky, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 3331.
- [9] J. Zukerman-Schpector, M. J. Dabdoub, M. A. Perira, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1992**, *48*, 767.
- [10] R. Fourme, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1972**, *28*, 2984.
- [11] Kristallstrukturdaten für **3b** · 2.5 $\text{C}_6\text{H}_6$ : Durch Einleiten von Cyclohexan in eine Benzollösung bilden sich dunkelgrüne Parallelipede von  $\text{C}_{59}\text{H}_{42}\text{N}_3\text{O}_5\text{Te}$ . Raumgruppe  $P\bar{1}$  (triklin) mit  $a$  = 10.2370(10),  $b$  = 15.326(2),  $c$  = 16.851(2) Å,  $\alpha$  = 63.60(1),  $\beta$  = 88.53(1) und  $\gamma$  = 81.23(1)° bei 130 K mit  $Z$  = 2, mit monochromatischer  $\text{Cu}_{\text{K}\alpha}$ -Strahlung ( $\lambda$  = 1.54178 Å) (Nickelfilter). Die Verfeinerung der 6104 Reflexe mit 564 Parametern lieferte  $wR2$  = 0.132 und  $R_1$  = 0.051 für 5251 Reflexe mit  $I > 2\sigma(I)$  [6].
- [12] N. W. Alcock, W. D. Harrison, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1982**, 709.
- [13] F. Fringuelli, G. Marino, A. Taticchi, *Adv. Heterocyclic Chem.* **1977**, *21*, 120.
- [14] a) C. J. White, R. J. Angelici, M.-G. Choi, *Organometallics* **1995**, *14*, 332; b) W. D. Jones, R. M. Chin, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 9851.
- [15] Y. Nishibayashi, N. Komatsu, K. Ohe, S. Uemura, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1993**, 1133.

## Ein maßgeschneidertes Metallocen für die Copolymerisation von Ethen mit sperrigen Cycloalkenen\*\*

Walter Kaminsky\*, Rüdiger Engehausen und Jürgen Kopf

Professor Joachim Klein zum 60. Geburtstag gewidmet

Metallocene haben als Katalysatoren für die Polymerisation von Olefinen in Kombination mit Methylaluminoxan (MAO) als Cokatalysator großes Interesse erlangt. Cycloolefine wie Cyclopenten, Norbornen und Dimethanoctahydronaphthalin (DMON) können mit ihnen sowohl zu Homo- als auch zu Copolymeren umgesetzt werden, wobei nur die Doppelbindung, nicht aber der Ring geöffnet wird<sup>[1]</sup>. Dies unterscheidet die Katalyse mit Metallocenen von der mit herkömmlichen Ziegler-Natta-Katalysatoren oder Metathese-Systemen, bei der zumindest teilweise die Ringe geöffnet und elastische Polymere gebildet werden<sup>[2]</sup>. Die mit Metallocen-Katalysatoren hergestellten Polycycloolefine zeigen wegen der starren, taktisch aufgebauten Strukturen extrem hohe Schmelzpunkte von 400 °C und darüber. Verfahren, die Kunststoffe aus der Schmelze heraus verarbeiten, arbeiten aber bei niedrigeren Temperaturen. Werden die Cycloolefine jedoch mit Ethen copolymerisiert, so erhält man Cycloolefin-Copolymere (COC), die interessante Eigenschaftsprofile aufweisen. Werden mehr als 15 Mol-% Cycloolefin in das sonst aus Etheneinheiten bestehende Polymer eingebaut, ist es amorph und damit transparent. Es weist – je nach Cycloolefingehalt – sehr hohe Glastemperaturen bis über 200 °C auf, besitzt eine sehr hohe mechanische Festigkeit und ist gegenüber vielen Lösungsmitteln beständig. Da weder polare noch aromatische Bausteine und keine Doppelbindungen vorhanden sind, gibt es nur geringe Wechselwirkungen mit Lichtwellen, was sie für optoelektronische Anwendungen in der Datenleitung und Datenverarbeitung (Lichtwellenleiter, CDs) geeignet macht. Als technische Kunststoffe könnten diese Co-

[\*] Prof. Dr. W. Kaminsky, Dr. R. Engehausen  
Institut für Technische und Makromolekulare Chemie der Universität  
Bundesstraße 45, D-20146 Hamburg  
Telefax: Int. + 40/4123-6008

Dr. J. Kopf  
Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität  
Martin-Luther-King-Platz 6, D-20146 Hamburg

[\*\*] Diese Arbeit wurde von dem Bundesministerium für Forschung und Technologie, der Hoechst AG und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.