

Stichwörter: Cycloadditionen · Cytostatica · Mycotoxine · Spiroverbindungen · Steroide

- [1] S. Zapf, A. Werle, T. Anke, D. Klostermeyer, B. Steffan, W. Steglich, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 255–257; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 196–198.
- [2] a) G. Höfle, N. Bedorf, H. Steinmetz, P. Schomburg, K. Gerth, H. Reichenbach, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1671–1673; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1567–1569; b) K. C. Nicolaou, F. Roschangar, D. Vourloumis, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 2120–2153; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, Nr. 15.
- [3] a) T. Netscher, *Chimia* **1996**, *50*, 563–567; b) T. Furuya, T. Yoshikawa, T. Kimura, H. Kaneko, *Phytochemistry* **1987**, *26*, 2741–2747; c) A. Stocker, H. Fretz, H. Frick, A. Rüttimann, W.-D. Woggon, *Bioorg. Med. Chem.* **1996**, *4*, 1129–1134.
- [4] a) P. Magnus, J. S. Mendoza, A. Stamford, M. Ladlow, P. Willis, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 10232–10245; b) W. G. Bornmann, M. E. Kuehne, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 1752–1760.
- [5] a) R. Pieper, C. Kao, C. Khosla, G. Luo, D. E. Cane, *Chem. Soc. Rev.* **1996**, *25*, 297–302; b) A. Nakagawa, S. Omura, *J. Antibiot.* **1996**, *49*, 717–741.
- [6] Beispiele für die Kombination von Partialstrukturen von Naturstoffen wurden beschrieben: a) J. Wang, P. J. De Clercq, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1698–1701; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1749–1752; b) I. Scherlitz-Hofmann, M. Dubs, R. Krieg, B. Schönecker, M. Kluge, D. Sicker, *Helv. Chim. Acta* **1997**, *80*, 2345–2351; c) K. M. Depew, M. Zeman, S. H. Boyer, D. J. Denhart, N. Ikemoto, D. M. Crothers, S. J. Danishefsky, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 2972–2975; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 2797–2801.
- [7] a) G. D. Lynn, N. J. Phillips, W. C. Hutton, J. Shabanowitz, D. I. Fennel, R. J. Cole, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 7319–7322; b) L. F. Tietze, C. Schneider, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 2476–2481; c) K. Mori, M. Ikenaka, *Tetrahedron* **1987**, *43*, 45–58; d) M. M. Midland, J. Gabriel, *J. Org. Chem.* **1985**, *50*, 1143–1144.
- [8] M. Beato, P. Herrlich, G. Schütz, *Cell* **1995**, *83*, 851–857; G. F. Allan, X. Leng, S. Y. Tsai, N. L. Weigel, D. P. Edwards, B. W. O’Malley, *J. Biol. Chem.* **1992**, *267*, 19513–19520.
- [9] Gy. Schneider, S. Bottka, L. Hackler, J. Wölfling, P. Sohár, *Liebigs Ann. Chem.* **1989**, 263–267.
- [10] a) L. F. Tietze, G. Kettschau, *Top. Curr. Chem.* **1997**, *189*, 1–120; b) L. F. Tietze, G. Kettschau, J. A. Gewert, A. Schuffenhauer, *Curr. Org. Chem.* **1998**, *2*, 19–62.
- [11] Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-101429“ 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] **10:** Schmp. 150 °C (Zersetzung); $[\alpha] = +109.7$ ($c = 0.3$, CHCl_3); $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_4]\text{MeOH}$, 500 MHz): $\delta = 0.98$ (s, 3 H, 18-H), 1.15–1.35 (m, 2 H, 12-H_a), 1.38–1.50 (m, 3 H, 14-H, 11-H_b), 1.55–1.70 (m, 3 H, 19-H_b, 9-H, 8-H), 1.73 (dd, $J = 13.1$, 3.8 Hz, 1 H, 7-H_b), 1.92–1.96 (m, 1 H, 7-H_a), 2.00 (dd, $J = 12.6$, 5.0 Hz, 1 H, 19-H_a), 2.23–2.33 (m, 2 H, 15-H_a), 2.77–2.80 (m, 2 H, 6-H_a), 3.08 (d, $J = 10.6$ Hz, 1 H, 17-H_a), 3.29–3.31 (m, 3 H, 21-H, 20-OH, 21-CH₂OH), 3.33 (d, $J = 10.6$ Hz, 1 H, 17-H_b), 3.46 (t, $J = 11.3$ Hz, 1 H, 22-H_b), 3.49 (dd, $J = 11.3$, 7.5 Hz, 1 H, 22-H_a), 3.72 (s, 3 H, 3-OCH₃), 3.76 (dd, $J = 11.2$, 4.8 Hz, 1 H, 21-CH_aOH), 3.81 (td, $J = 10.9$, 4.9 Hz, 1 H, 20-H), 3.83 (dd, $J = 11.2$, 3.8 Hz, 1 H, 21-CH_bOH), 6.58 (d, $J = 2.6$ Hz, 1 H, 4-H), 6.66 (dd, $J = 8.5$, 2.6 Hz, 1 H, 2-H), 7.14 (d, $J = 8.5$ Hz, 1 H, 1-H); $^{13}\text{C-NMR}$ ($[\text{D}_4]\text{MeOH}$): $\delta = 16.34$ (C-18), 26.71 (C-11), 26.85 (C-12), 30.91 (C-13), 34.51 (C-6), 35.36 (C-7), 36.37 (C-15), 39.93 (C-14), 42.95 (C-9), 45.07 (3-OCH₃), 45.73 (C-19), 47.51 (C-8), 55.54 (C-21), 61.73 (C-22), 62.61 (21-CH₂OH), 66.29 (C-20), 73.16 (C-17), 99.84 (C-16), 112.6 (C-2), 114.4 (C-4), 127.0 (C-1), 133.8 (C-10), 138.8 (C-5), 159.0 (C-3).
- [13] a) J. M. Brown, S. A. Hall, *Tetrahedron Lett.* **1984**, *25*, 1393–1396; b) J. M. Brown, S. A. Hall, *Tetrahedron* **1985**, *41*, 4639–4646; c) R. D. Stolow, K. Sachdev, *J. Org. Chem.* **1971**, *36*, 960–966.
- [14] Kraftfeldrechnungen an **9** deuten darauf hin, daß **K-9** die stabilste Konformation im Grundzustand ist.

- [15] L. F. Tietze, R. Hannemann, W. Buhr, M. Loegers, P. Menningen, M. Lieb, D. Starck, T. Grote, A. Doering, I. Schuberth, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 2840–2842; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 2674–2675.
- [16] L. F. Tietze, M. Neumann, T. Möllers, R. Fischer, K.-H. Glüsenkamp, M. F. Rajewsky, E. Jähde, *Cancer. Res.* **1989**, *49*, 4179–4184.

Kolloidgebundene Katalysatoren für die ring-öffnende Metathesepolymerisation: Kombination von homogenen und heterogenen Eigenschaften**

Marcus Bartz, Jörg Küther, Ram Seshadri und Wolfgang Tremel*

Die Vor- und Nachteile von molekularen (homogenen) gegenüber oberflächengebundenen (heterogenen) Katalysatoren sind hinreichend bekannt. Die bisherigen Entwicklungen haben Systeme hervorgebracht, die beide Arten der Katalyse miteinander kombinieren, indem katalytisch aktive Endgruppen an lösliche Polymere gebunden werden, die sich an große hochverzweigte Makromoleküle binden lassen.^[1] Der Gebrauch von Übergangsmetallionen als innerem Teil (als „supramolekularem Klebstoff“) der hochverzweigten Systeme schafft ebenfalls Möglichkeiten, neue Hybridkatalysatoren zu konstruieren.^[2] Ausgehend davon, daß thiolfunktionalisierte Goldkolloide sich wie Moleküle verhalten (sie sind flüchtig, löslich, chromatographierbar etc.) und gleichzeitig eine Oberfläche aufweisen, die der (111)-Oberfläche von massivem Gold ähnlich ist, haben wir ein Thiol verwendet, um einen Rutheniumkatalysator zur ringöffnenden Metathesepolymerisation (ROMP) auf Goldkolloidoberflächen aufzubauen. Das kolloidgebundene Rutheniumsystem katalysiert die ringöffnende Polymerisation von Norbornen zu Polynorbornen in Dichlormethan. Gleichzeitig ist es in Aceton gut löslich und kann dadurch leicht wieder zurückgewonnen werden. Ein weiterer interessanter Aspekt des hier vorgestellten Katalysatorsystems besteht in der weit höheren Umsatzfrequenz (turnover frequency, TOF) des gebundenen Katalysators im Vergleich zu der des nichtgebundenen molekularen Katalysators.

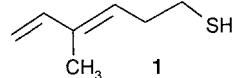
Goldsalze können in Toluol in Gegenwart von langkettenigen Thiolmolekülen reduziert werden^[3] und geben ein Material, das nahezu ideal die Welt der molekularen Chemie mit der makroskopischen Welt ausgedehnter Festkörper verbindet

[*] Prof. Dr. W. Tremel, M. Bartz, Dipl.-Chem. J. Küther, Dr. R. Seshadri
Institut für Anorganische Chemie und Analytische Chemie
der Universität
Johann-Joachim-Becher-Weg 24, D-55099 Mainz
Fax: (+49) 06131-393922
E-mail: tremel@indigtrem1.chemie.uni-mainz.de

[**] Wir danken Professor Dr. Wolfgang Knoll für das großzügige Überlassen der SPS-Meßanlage, der Arbeitsgruppe von Professor R. Zentel für die GPC-Messungen, der Firma Degussa, Hanau, für Chemikalienspenden und Dr. Christoph Janiak für hilfreiche Diskussionen.

und damit ein spannendes neues Kapitel in der Chemie der Nanomaterialien eröffnet.^[4] Thiolbeschichtete Goldkolloide mit Durchmessern zwischen 2 und 10 nm weisen ein typisch molekulares Verhalten auf, so daß sie gelöst, ausgefällt, wieder gelöst, sublimiert, kristallisiert etc. werden können. Damit sind Standard-Charakterisierungstechniken, wie Flüssigkeits-NMR oder Flugzeit-MS anwendbar, die gewöhnlich für Untersuchungen von Festkörpern nicht zur Verfügung stehen. Daneben weisen solche Kolloide eine ausgedehnte Festkörperoberfläche auf, die der (111)-Goldoberfläche nicht unähnlich ist und Objekt vieler Untersuchungen war.^[5, 6]

Wir haben die Immobilisierung von Katalysatoren auf (111)-Goldoberflächen mit ω -funktionalisierten Thiolen mit dem Ziel untersucht, neuartige spezifische nanostrukturierte Materialien herzustellen. Dabei kamen unter anderem funktionalisierte AFM-Spitzen (AFM = atomic force microscopy) zum Einsatz. Mit der chemischen Modifizierung der Oberfläche ist die Schwierigkeit verbunden, einzelne Intermediate zu charakterisieren. Dies veranlaßte uns, Goldkolloide in Lösung sukzessive zu funktionalisieren. Die Vorteile bestehen darin, daß die Reaktionen sehr einfach verfolgt werden können, z. B. mit der FT-IR- (im Transmissionsmodus) und der NMR-Spektroskopie in Lösung. Dazu haben wir das Thiol **1** hergestellt, das eine endständige Hexadienfunktionalität aufweist. Es bindet in unpolaren Lösungsmitteln an Goldkolloide. Dies ermöglicht die Herstellung von funktionalisierten Kolloiden,

 **1**
die solange stabil sind, bis sie in polaren Lösungsmitteln ausgefällt werden. Die so funktionalisierten Kolloide koordinieren RuCl_3 über die Hexadienkomponenten und man erhält ein bekanntes katalytisch aktives Material.^[7, 8] Das Produkt ist in Aceton löslich und weist für die heterogene ROMP-Katalyse von Norbornen in Dichlormethan eine hohe Aktivität auf.^[9] Für weitere Untersuchungen dieses oberflächengebundenen Katalysatorsystems wurden in gleicher Weise goldbedampfte Glasoberflächen mit **1** überzogen und dann mit einer Lösung von RuCl_3 in Ethanol gerührt. Man erhält dadurch ebenfalls den aktiven Katalysator, wobei dieser Prozeß mit der Oberflächenplasmonenresonanz-Spektroskopie (SPS) untersucht wurde.

Goldkolloide wurden mit **1** in Toluol funktionalisiert. Die thiolbeschichteten Kolloide wurden mit Methanol ausgefällt und für die Aufnahme von FT-IR-Spektren in KBr-Preßlingen getrocknet. Das so erhaltene kolloidale Pulver kann wieder vollständig in Toluol aufgelöst werden, was das Vorhandensein thiolpassivierter Goldkolloide verdeutlicht. Dagegen sind gesinterte, größere Goldpartikel unlöslich. Die Toluollösung wurde mit $\text{RuCl}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ versetzt und 4 d bei 80 °C gerührt. In dieser Zeit bildete sich ein Niederschlag, der mehrere Male mit Methanol gewaschen wurde, um überschüssiges Rutheniumchlorid zu entfernen. Wir erhielten ein lockeres Pulver, das die Polymerisation von Norbornen heterogen katalysieren konnte. Das Pulver war in $[\text{D}_6]\text{Aceton}$ genügend löslich, um ein ^1H -NMR-Spektrum aufnehmen zu können. Die FT-IR-Spektren des Pulvers wurden von KBr-Preßlingen aufgenommen. Die Spektren sind im Einklang mit dem Cl-verbrückten dimeren Katalysator **2**, der in Lit. [7]

beschrieben wurde, und lassen die Vermutung eines auf Goldkolloiden immobilisierten Katalysators gemäß **3** zu. Die FT-IR-Spektren des molekularen und des auf Goldkolloiden gebundenen Katalysators zeigt Abbildung 1. Referenzperi-

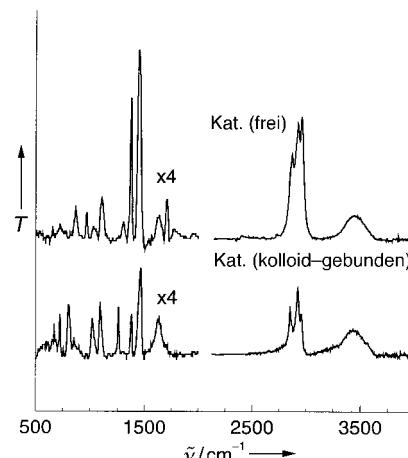
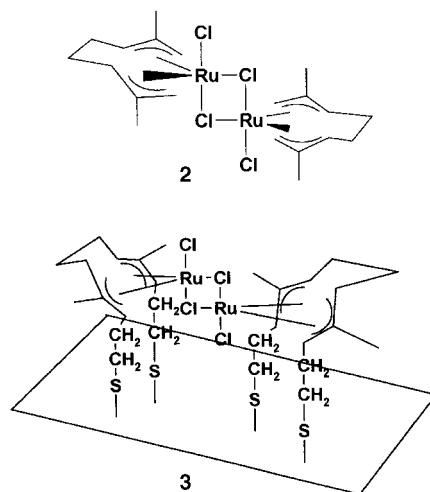


Abb. 1. FT-IR-Spektrum des ungebundenen (A) und den an Goldkolloiden gebundenen Ruthenium-ROMP-Katalysators(B). T =Transmission.

mente mit jeweils nur RuCl_3 , Goldkolloiden oder reinen Goldsubstraten, mit denen keine katalytische Aktivität festgestellt wird, bestätigen die spezifische, katalytische Wirkung von **3**.



Um die Immobilisierung des Katalysators auf der Oberfläche verfolgen zu können, wurden goldbedampfte Glasoberflächen 20 Minuten einer Lösung von **1** bei 25 °C und danach einer Lösung von RuCl_3 in Ethanol bei 80 °C 4 bis 5 h ausgesetzt. Nach jedem Schritt wurde ein SP-Spektrum aufgenommen. Die in Abbildung 2 gezeigten Spektren sind mit der Anlagerung von Material an der Goldoberfläche konsistent. Wird die mit Thiol und RuCl_3 beschichtete Goldoberfläche in eine Lösung von Norbornen in Dichlormethan gebracht, so bildet sich nach Aufarbeitung mit Methanol ein weißer Polymerfilm auf dem Substrat. Wegen des Brechungsexponenten wurden die SP-Spektren gegen Wasser als Arbeitsmedium gemessen. Deshalb war es notwendig, das Lösungsmittel in der Meßzelle nach jedem Reaktionsschritt

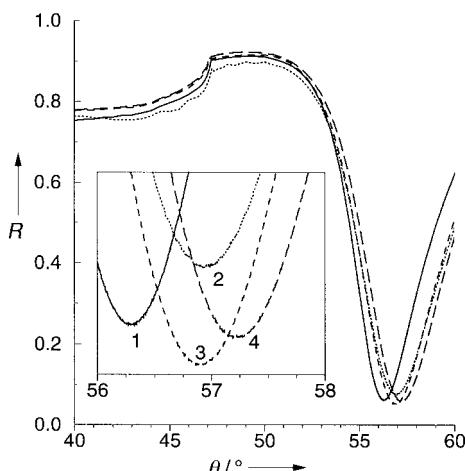


Abb. 2. Plasmonen-Oberflächen-Resonanz(SP)-Spektrum einer reinen Goldoberfläche (1), der Oberfläche nach Überziehen mit dem Thiol **1** (2), nach Zugabe von RuCl_3 in Ethanol (3) und nach der Polymerisation von Norbornen (4). Alle Spektren wurden in Wasser aufgenommen.

zu wechseln. Hierbei wurde der größte Teil des polymeren Materials herausgewaschen. Die Kurve 4 in Abbildung 2 kann daher nicht quantitativ ausgewertet werden, sie zeigt lediglich die qualitative Zunahme der Oberflächenschichtdicke.

Die Untersuchung des polymeren Materials durch Gelpermeationschromatographie (GPC; Polystyrolstandard, Pl-Gel-Säulenkombination 10^3 – 10^4 Å, Lösungsmittel: Chloroform) ergab für das an den modifizierten goldbedampften Glasoberflächen hergestellte Polymer eine Molekulmasse von $M_w = 22\,000$ mit einer Polydispersität (M_w/M_n) von 2.2. Das mit dem kolloidgebundenen Katalysator erhaltene Polymer hatte dagegen eine Molekulmasse von $M_w = 17\,000$ und eine Polydispersität von 4.3.

Für den molekularen (homogenen) Katalysator wurde eine TOF in Dichlormethan von 3000 h^{-1} gefunden, was den TOFs von Katalysatoren früherer Untersuchungen entspricht. Für den an Goldkolloiden immobilisierten Katalysator wird eine TOF von etwa $16\,000 \text{ h}^{-1}$ und für den Katalysator auf flachen Goldoberflächen eine TOF von $80\,000 \text{ h}^{-1}$ gemessen. Für die Berechnung der TOF des kolloid- und des oberflächengebundenen Systems wurde angenommen, daß der Katalysator die gesamte Oberfläche bedeckt und jedes Thiomolekül einen Platz von ca. 25 Å beansprucht. Man kann daher davon ausgehen, daß die Katalysatormenge als zu hoch angenommen wurde, so daß die ermittelte TOF für die gebundenen Katalysatoren als untere Grenze ihrer Aktivität anzusehen ist. Der hier dokumentierte drastische Anstieg der katalytischen Aktivität wurde kürzlich ebenfalls bei Katalysatoren festgestellt, die in Langmuir-Blodgett-Filmen organisiert sind,^[10] und beruht wahrscheinlich auf deren spezieller Orientierung auf der Oberfläche, die den Angriff des Monomers und damit das Wachstum der Polymerkette begünstigt.

Experimentelles

6-Chlor-3-methyl-1-hexen-3-ol **A** wurde nach der Vorschrift von Kise et al. hergestellt:^[11] Vinylbromid (50 g) wird in einem Trockeneis-Aceton-Bad verflüssigt und dann in 50 mL THF gelöst. Unter Inertgas werden

Magnesiumspäne (14.2 g) in 100 mL THF vorgelegt und Iod (0.2 g) sowie Ethylbromid (1 mL) zugegeben. Die Mischung wird 5 min bei Raumtemperatur gerührt. Danach wird die Vinylbromidlösung langsam zugeropft. Nach beendeter Zugabe wird die Lösung 1 h bei Raumtemperatur gerührt und dann auf 10 °C abgekühlt. Dann wird eine Lösung von 5-Chlor-2-pentanon (60 g) in 60 mL THF bei maximal 20 °C zugeropft. Nach beendeter Zugabe wird die Mischung bei Raumtemperatur weitere 2 h gerührt und dann in 300 mL 1N HCl gegeben. Die organische Phase wird abgetrennt, die wäßrige Phase wird mit Natriumchlorid gesättigt und mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und das zurückbleibende Öl destilliert (3×10^{-2} mbar, Sdp. 51 °C). Ausbeute: 50 %. IR: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3450 (OH), 3080 (CH=CH₂), 2960–2870 (CH₂, CH₃), 1630 (C=C), 1470 (CH), 1311, 1105, 997, 918 (CH=CH₂); ¹H-NMR: δ = 1.26 (s, 3 H, CH₃), 1.4–2.2 (m, 4 H, CICH₂CH₂CH₂), 3.50 (t, 2 H, CICH₂), 4.8–5.3 (m, 2 H, CH=CH₂), 5.68 (q, 1 H, CH=CH₂).

6-Chlor-3-methyl-1,3-hexadien **B**: Phosphorpentoxid (40 g) wird portionsweise zu einer Lösung von **A** (30 g) in 150 mL Toluol bei Raumtemperatur unter stetigem Rühren hinzugegeben. Nach beendeter Zugabe wird die Mischung 1 h gerührt, wobei sich ein weißer Niederschlag bildet, der abgesaugt und mit Toluol gewaschen wird. Die organischen Phasen werden vereinigt und mit Natriumhydrogencarbonatlösung versetzt, die Mischung wird mit Natriumchlorid gesättigt und dann die wäßrige Phase abgetrennt. Nach Trocknung der organischen Phase über Natriumsulfat wird das Lösungsmittel entfernt und das zurückbleibende Öl destilliert (3×10^{-2} mbar, Sdp. 60 °C). Ausbeute: 55 %. IR: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3090, 2960 (CH₂, CH₃), 1606 (C=C), 1442, 1375, 1303, 1085, 997, 904 (–CH=CH₂); ¹H-NMR: δ = 1.70 und 1.79 (s, 3 H, CH₃), 2.55 (q, 2 H, CH₂CH=CH₂), 3.45 (t, 2 H, CICH₂), 4.92 (d, 1 H, cis CH=CH₂), 5.06 (d, 1 H, trans CH=CH₂), 5.4 (t, 1 H, CH₂CH=CH₂), 6.25 und 6.65 (2q, 1 H, CH=CH₂).

3-Methyl-6-sulfanyl-1,3-hexadien **C**: Eine Lösung von **B** (2 g) in 20 mL Ethanol wird unter Rückfluß erhitzt und dazu eine Lösung von Natriumthiosulfat (4 g) in Wasser (20 mL) getropft. Man röhrt 4 h unter Rückfluß. Die Reaktionsmischung wird dann tropfenweise zu 100 mL sauerstofffreier 1N HCl zugetropft und unter Stickstoff 4 h unter Rückfluß erhitzt. Die Mischung wird auf Raumtemperatur abgekühlt und mehrmals mit Dichlormethan ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Natriumsulfat getrocknet, und das Lösungsmittel wird abdestilliert. Ausbeute: 60%; Schmp. 94 °C; IR: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2960–2870 (CH₂, CH₃), 2688 (–SH), 1440, 1375, 1309, 1163, 1053, 848 (–CH=CH₂); EI-MS: *m/z* (%): 128.22 (36.69) (Monomer), 256.41 (54.37) (Dimer).

Kolloidales Gold **D** wurde in Anlehnung an die Methode von Brust et al. hergestellt:^[3] Dazu werden 20 mL einer wäßrigen Lösung von Tetrachlorgoldsäure (2 g in 100 mL H₂O) in einem Schütteltrichter vorgelegt und mit Toluol (80 mL) überschichtet. Es wird Tetraoctylammoniumbromid (1.2 g) hinzugegeben. Die Mischung wird vorsichtig geschüttelt, bis die gesamte Tetrachlorgoldsäure in die organische Phase übergegangen ist. Nach Zufügen von Natriumborhydridlösung (0.12 g in 25 mL H₂O) wird der Schütteltrichter bei gelegentlichem leichten Schwenken 30 min stehen gelassen. Die organische Phase wechselt ihre Farbe zu Dunkelviolett, während die Goldkolloide sich bilden. Die auf diese Weise hergestellten Kolloide wurden bereits charakterisiert.^[12]

1. Zur Synthese von [Dichlorbis(μ -chlor)bis[(3,4,5- η :8,9,10- η)-4,9-dimethyl-1,12-disulfanyldodecadienyl]ruthenium(IV)] **E** auf einer Goldoberfläche wird **C** (100 μ L) zu einer Lösung von Goldkolloiden **D** in Toluol (80 mL) unter gleichzeitigem Rühren (1 h) vorbereitet. $\text{RuCl}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (0.1 g) wird daraufhin zugefügt, und die Mischung wird 4 d unter Inertgas gerührt. Der entstandene schwarze Niederschlag wird abfiltriert und mehrmals mit Methanol gewaschen, um überschüssiges Rutheniumchlorid zu entfernen.

2. Zur Synthese von **E** auf Goldsubstraten werden goldbedampfte Glsträger in eine Lösung von **C** (100 μ L) in 50 mL Toluol gegeben. Die Mischung wird 16 h gerührt, dann wird $\text{RuCl}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (0.1 g) zugefügt, und die Mischung wird unter Rückfluß erhitzt, bis ihre Farbe nach Grün umschlägt. Die goldbedampften Glasträger werden aus der Reaktionslösung entfernt, mit Ethanol gewaschen und unter Argon aufbewahrt.

Polynorbornen **F**: 2-Norbornen (1.5 g) wird in 12 mL Dichlormethan gelöst. Es werden 3 mL einer 10^{-2} M Diazoesigsäureethylesterlösung in Dichlormethan · 5H₂O zugegeben. Dann werden 10 mg des kolloidgebundenen Katalysators zur Reaktionslösung gegeben. Im Falle der Glas-

träger wird ein solcher in die Monomerlösung gelegt. Die Mischung wird bei 25 °C gerührt. Die Polymerisation wird nach den in Tabelle 1 angegebenen Zeiten durch Zugabe von Methanol abgebrochen. Das ausgefallene Polymer wird abgesaugt, in Toluol gelöst und aus Methanol umgefällt.

Tabelle 1. Ringöffnende Metathesepolymerisation von Norbornen mit gebundenen Katalysatoren.

Katalysator	Ausb. ^[a] [%]	t [min]	c _{Kat.} [M]	TOF ^[b] [h ⁻¹]
frei (ungebunden)	30	5	8×10^{-6}	2990
kolloid-gebunden	90	60	9.9×10^{-7}	15000
gebunden auf funktionalisierten Glasoberflächen	30	15	2.55×10^{-7}	75000

[a] Die Ausbeute bezieht sich auf isoliertes Polymer. [b] TOF = Umsatzfrequenz in mol(Polynorbornen)/[mol (Katalysator) · h]

Eingegangen am 20. März 1998 [Z11617]

Stichwörter: Gold • Heterogene Katalyse • Homogene Katalyse • Kolloide • Monoschichten

- [1] J. W. J. Knapen, A. W. van der Made, J. C. de Wilde, P. W. N. M. van Leeuwen, P. Wijkens, D. M. Grove, G. van Koten, *Nature (London)* **1994**, 372, 659, zit. Lit.
- [2] E. C. Constable, *Chem. Commun.* **1997**, 1073; S. Campagna, G. Denti, S. Serroni, A. Juris, M. Venturi, V. Ricevuto, V. Balzani, *Chem. Eur. J.* **1995**, 1, 211.
- [3] M. Brust, M. Walker, D. Bethell, D. J. Schiffrin, R. Whyman, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 801; M. Brust, D. Bethell, D. J. Schiffrin, C. J. Kiely, *Adv. Mater.* **1995**, 7, 795.
- [4] R. L. Whetten, J. T. Khouri, M. M. Alvarez, S. Murthy, I. Vezmar, Z. L. Wang, P. W. Stephens, C. L. Cleveland, W. D. Luedtke, U. Landmann, *Adv. Mater.* **1996**, 8, 428.
- [5] G. Schmid, *Chem. Rev.* **1992**, 92, 1709.
- [6] R. H. Terrill, T. H. Postlethwaite, C. H. Chen, C.-D. Poon, A. Terzis, A. Chen, J. E. Hutchison, M. R. Clark, G. Wignall, J. D. Londono, R. Superfine, M. Falvo, C. S. Johnson, Jr., E. T. Samulski, R. W. Murray, *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, 117, 12537.
- [7] D. N. Cox, R. Roulet, *Inorg. Chem.* **1990**, 29, 1360.
- [8] W. A. Herrmann, W. C. Schattenmann, O. Nuyken, S. C. Glander, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 1169; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 1087.
- [9] T. C. Chung, S. Ramakrishnan, M. W. Kim, *Macromolecules* **1991**, 24, 2675.
- [10] K. Töllner, R. Popovitz-Biro, M. Lahav, D. Milstein, *Science* **1997**, 278, 2100.
- [11] H. Kise, T. Sato, T. Yasuoka, M. Seno, T. Asahara, *J. Org. Chem.* **1979**, 44, 4454.
- [12] J. Küther, R. Seshadri, G. Nelles, H.-J. Butt, W. Knoll, W. Tremel, *Adv. Mater.* **1998**, 10, 401.

Intermediäre Produktanbindung bei der homogenen Hydrierung von Styrolderivaten mit Parawasserstoff und kationischen Rh^I-Katalysatoren**

Ralf Giernoth, Patrick Hübner und Joachim Bargon*

Die PHIP-NMR-Spektroskopie (PHIP = *Parahydrogen Induced Polarization*) ist eine analytische Methode, die zur Untersuchung des Mechanismus homogenkatalysierter Hydrierungen unter paarweiser Wasserstoffübertragung geeignet ist.^[1–3] Kürzlich berichteten wir über den Nachweis einer paarweise verlaufenden Wasserstoffübertragung auf Styrol unter Katalyse durch kationische Rh^I-Komplexe.^[4] Entgegen bisheriger Annahmen^[5, 6] erwies sich der Katalysecyclus als teilweise reversibel.^[4] Im folgenden berichten wir über den PHIP-NMR-spektroskopischen Nachweis von Hydrierungsprodukten, die über einen Arenring noch am Katalysatorkomplex koordiniert sind und sich erst in einem anschließenden, langsamem Schritt vom Katalysator ablösen. Die Geschwindigkeit der Gesamtumsetzung kann dadurch begrenzt werden.

Hydriert man eine Lösung von Styrol und dem Rh^I-Präkatalysator [Rh(cod)(dppb)]BF₄^[7a] in [D₆]Aceton mit para-angereichertem Wasserstoff, so mißt man nach Beendigung der Wasserstoffeinleitung das in Abbildung 1 dargestellte NMR-Spektrum. Zwischen 1 und 3 ppm erkennt man die Produktsignale von Ethylbenzol, ein Antiphasenquartett bei $\delta = 2.65$ und ein Antiphasentriplett bei $\delta = 1.20$,^[8] und hochfeldverschoben zwei zusätzliche Signalgruppen. Da

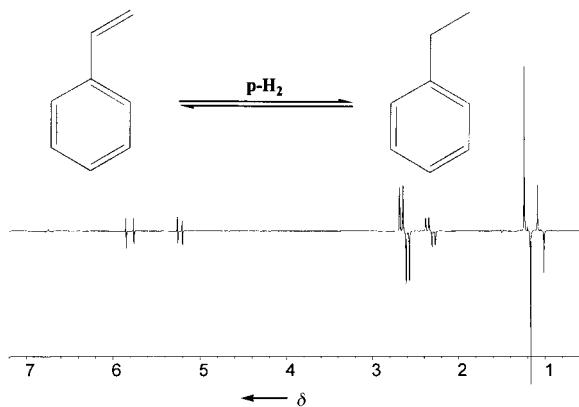


Abb. 1. PHIP-NMR-Spektrum, aufgenommen 2 s nach Beendigung der Parawasserstoffeinleitung in eine Lösung von Styrol und [Rh(cod)(dppb)]BF₄ in [D₆]Aceton.

[*] Prof. Dr. J. Bargon, Dipl.-Chem. R. Giernoth, Dipl.-Chem. P. Hübner
Institut für Physikalische und Theoretische Chemie
Wegelerstraße 12, D-53115 Bonn
Fax: (+49) 0228-739424
E-mail: bargon@uni-bonn.de

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, von der Volkswagenstiftung, vom Katalyse-Forschungsverbund NRW, vom Bundesministerium für Bildung, Wissenschaft, Forschung und Technologie (BMBF) und vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert. R.G. dankt der Konrad-Adenauer-Stiftung und P.H. dem Fonds der Chemischen Industrie für ein Graduiertenstipendium. Wir danken Prof. A. Togni, ETH Zürich, für die Bereitstellung des Ferrocenylliganden (*R,S*)-JOSIPHOS.