

Schema 4. Regioselektive Diels-Alder-Reaktion von **6** mit dem Methoxydien **9**, katalysiert durch ein molekulares Aggregat.

vor der Käfigbildung spielt also eine entscheidende Rolle für sonst unerreichbare Regioselektivitäten. Die ungewöhnliche regiochemische Präferenz war übrigens nicht vorhanden, wenn die Cycloaddition mit Aluminiumtriphenolat (2 Äquiv.) durchgeführt wurde; üblicherweise eingesetzte Lewis-Säuren wie $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ führten, unabhängig von der Stöchiometrie, zum vollständigen Verlust der Selektivität.

Eingegangen am 5. Juni 1998 [Z11872]

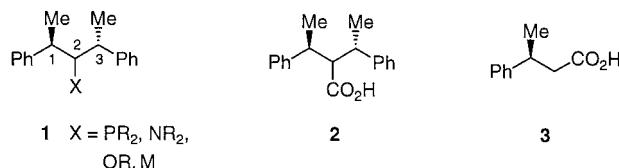
Stichwörter: Alkylierungen • Aluminium • Diels-Alder-Reaktionen • Käfigverbindungen • Lewis-Säuren

- [1] D. J. Cram, *Nature* **1992**, 356, 29.
- [2] R. C. Helgeson, C. B. Knobler, D. J. Cram, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 3229.
- [3] J.-M. Lehn, *Angew. Chem.* **1988**, 100, 92; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, 27, 89.
- [4] V. T. D'Souza, M. T. Bender, *Acc. Chem. Res.* **1987**, 20, 146.
- [5] R. Arad-Yellin, B. S. Green, *Nature* **1994**, 371, 320.
- [6] B.-H. Huisman, D. M. Rudkevich, F. C. J. M. van Veggel, D. N. Reinhoudt, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 3523.
- [7] R. M. Grotfeld, N. Branda, J. Rebek, Jr., *Science* **1996**, 271, 487, zit. Lit.
- [8] a) K. Maruoka, H. Imoto, S. Saito, H. Yamamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 4131; b) K. Maruoka, I. Shimada, H. Imoto, H. Yamamoto, *Synlett* **1994**, 519; c) K. Maruoka, M. Ito, H. Yamamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 9091; d) S. Saito, H. Yamamoto, *J. Org. Chem.* **1996**, 61, 2928; e) T. Ooi, Y. Hokke, K. Maruoka, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 1230; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 1181; f) T. Ooi, Y. Kondo, K. Maruoka, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 1231; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 1183.
- [9] Kristallstrukturanalyse: $\text{C}_{116}\text{H}_{92}\text{Al}_2\text{N}_2\text{O}_8\text{Cl}_4$, $M_w = 1797.44$, monoklin, Raumgruppe $P2_1/n$, $T = 298 \text{ K}$, $a = 16.897(4)$, $b = 14.626(3)$, $c = 19.586(4) \text{ \AA}$, $\beta = 94.41(1)^\circ$, $V = 4826.0(1) \text{ \AA}^3$, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.237 \text{ g cm}^{-3}$, 3169 gemessene Reflexe, $R = 0.065$, $R_w = 0.063$. Die kristallographischen Daten (ohne Struktur faktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurde als „supplementary publication no. CCDC-103289“ 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).
- [10] Obwohl die relativen Bindungsstärken der hier untersuchten Gastmoleküle nicht genau bestimmt werden sind, lassen sich Voraussagen zur Priorität der Bindung verschiedener sauerstoffhaltiger Substrate an ein sterisch anspruchsvolles Lewis-Säure-Reagens (basierend auf einem unserer früheren Ergebnisse) machen (K. Maruoka, S. Nagahara, H. Yamamoto, *Tetrahedron Lett.* **1990**, 31, 5475).
- [11] Die Konzentration des Substrates war jeweils 0.0625 M.
- [12] Als schöne Veranschaulichung sei verwiesen auf: J. Kang, J. Rebek, Jr., *Nature* **1997**, 385, 50. Siehe auch: C. J. Walter, K. M. Sanders, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 223; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 217; D. Philp, A. Robertson, *Chem. Commun.* **1998**, 879.

Neue chirale Liganden mit nichtstereogenen chirotopen Zentren für die asymmetrische Synthese**

Claus-Dieter Graf, Christophe Malan und Paul Knochel*

Die Entwicklung neuer chiraler Liganden für die asymmetrische Synthese ist ein aktuelles Forschungsgebiet.^[1] Um einen möglichst effizienten Chiralitätstransfer zu gewährleisten, sollte die chirale Information des Liganden möglichst nahe am Reaktionszentrum lokalisiert sein. Diesem Konzept genügen *P*-chirale Phosphane^[2] sowie „chirale Taschen“,^[3] mit denen beeindruckend hohe Enantioselektivitäten erzielt werden konnten. Andererseits lieferten auch Liganden, in denen chirale sekundäre Reste direkt an Phosphor- oder Stickstoffatome gebunden sind, hervorragende Ergebnisse in enantioselektiven Reaktionen.^[4] Allerdings gehört zur Synthese vieler dieser Liganden eine schwierig durchzuführende Verknüpfung sterisch sehr anspruchsvoller, sekundärer chiraler Kohlenstoffzentren mit einem Heteroatom (P oder N). Angeregt durch die Arbeiten von Mislow und Siegel über lokale Chiralität^[5] berichten wir hier über die Synthese einiger neuer pseudo-*C*₂-symmetrischer Liganden vom Typ **1** und deren Anwendung in der asymmetrischen Synthese. Alle

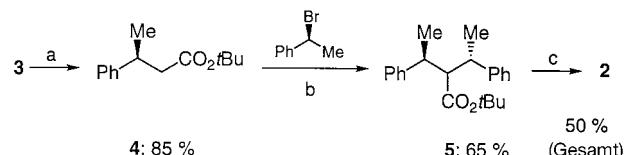


diese Liganden zeichnen sich dadurch aus, daß bei ihrer Synthese die schwierige Kontrolle der Konfiguration des an das Heteroatom (P oder N) gebundenen Kohlenstoffzentrums C(2) entfällt.

Das Kohlenstoffatom C(2) ist offensichtlich kein chirales Zentrum, doch kann es nach der Definition von Mislow und Siegel^[5] als chirotopes Zentrum (Zentrum in einer chiralen Umgebung) bezeichnet werden. Der große präparative Vorteil besteht darin, daß somit die Kontrolle der Konfiguration an C(2) überflüssig wird. Als Schlüsselintermediat bei der Synthese der Liganden vom Typ **1** wählten wir die Carbonsäure **2**. Die Veresterung der käuflichen (S)-3-Phenylbuttersäure **3** mit Isobutene liefert den *tert*-Butylester **4**, der nachfolgend in einer sauberen S_N2-Reaktion mit (S)-1-Phenylethylbromid (88% ee)^[6] alkyliert wird (Schema 1). Einfache Kristallisation des (S,S)-*tert*-Butylesters **5**, der zunächst noch mit 10% der *meso*-Isomere verunreinigt ist, aus Pentan/

[*] Prof. Dr. P. Knochel, Dipl.-Ing. C.-D. Graf, Dr. C. Malan
Fachbereich Chemie der Universität
Hans-Meerwein-Straße, D-35032 Marburg
Fax: (+49) 6421-28-2189
E-mail: knochel@ps1515.chemie.uni-marburg.de

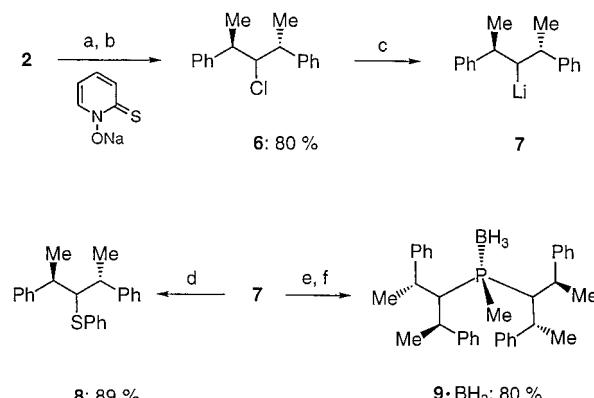
[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SFB 260, Leibniz-Programm) und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Den Firmen BASF, Bayer, Chemetall und SIPSY (Frankreich) danken wir für Chemikalienspenden.



Schema 1. a) Isobutene, H_2SO_4 kat., CH_2Cl_2 , $-15\text{--}25^\circ\text{C}$, 14 h, 85%; b) LDA, THF, -78°C , 1.5 h, dann HMPA (1.0 Äquiv.), (S)- $\text{PhCH}(\text{Br})\text{CH}_3$ (1.5 Äquiv.), $-20\text{--}25^\circ\text{C}$, 65%; c) *p*-TosOH kat., Toluol, 110°C , 14 h, 95%. HMPA = Hexamethylphosphorsäuretriamid; *p*-TosOH = *para*-Toluolsulfonsäure.

Aceton liefert dann den diastereo- und enantiomerenreinen Ester **5** in einer Ausbeute von 65%. Die Carbonsäure **2** erhält man nun durch säurekatalysierte Spaltung des *tert*-Butylesters **5**. Diese einfache Reaktionssequenz ist problemlos im 10-g-Maßstab durchführbar, wobei die Gesamtausbeute ca. 50% beträgt.

Die Überführung der Carbonsäure **2** in das Alkylchlorid **6** gelingt durch radikalische Decarboxylierung.^[7] Dazu wird **2** ins Säurechlorid umgewandelt und anschließend mit dem Natriumsalz von Pyridin-2-thion-N-oxid unter Bestrahlung umgesetzt (Schema 2). Die reduktive Lithiierung des Alkylchlorids **6** führt in ca. 90% Ausbeute zur optisch reinen

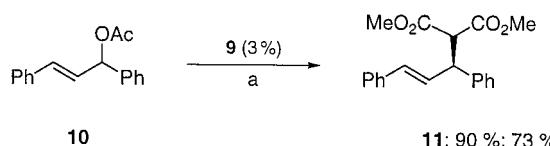


Schema 2. a) SOCl_2 , 90°C , 3 h; b) $\text{NaC}_5\text{H}_4\text{NOS}$, DMAP kat., CCl_4 , 80°C , $h\nu$ (300 W), 2 h; c) Lithium-4,4'-di-*tert*-butylbiphenylid, THF, -78°C , 5 min; d) $(\text{PhS})_2$, THF, $-78\text{--}25^\circ\text{C}$; e) MePCl_2 , THF, $-78\text{--}25^\circ\text{C}$; f) $\text{BH}_3\cdot\text{SMe}_2$. DMAP = 4-Dimethylaminopyridin.

Alkyllithiumverbindung **7**. Wird diese mit Diphenyldisulfid abgefangen, so erhält man dabei den Thioether **8** in 89% Ausbeute. Interessanterweise ist das chirale **7** umbegrenzt konfigurativ stabil, da eine Epimerisierung des anionischen Zentrums aus Symmetriegründen ausgeschlossen ist.

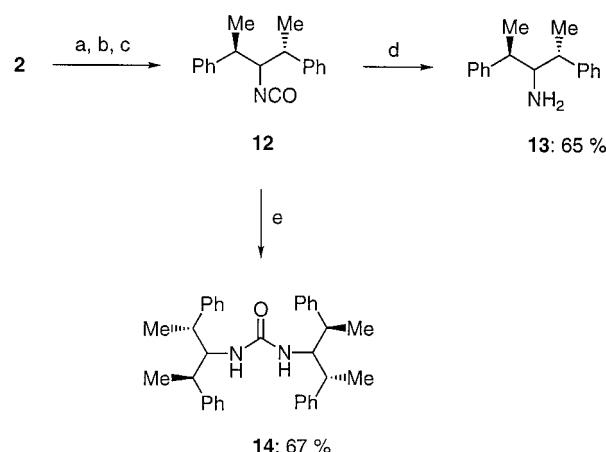
Die Reaktion von **7** mit Methyldichlorphosphoran (-78°C bis 25°C , 2 h) liefert das chirale Phosphan **9**, das in Form seines oxidationsstabilen BH_3 -Komplexes in 80% Ausbeute isoliert wird. Nach Entschützung^[8] ist das freie Monophosphoran **9** ein wirksamer Induktor bei der enantioselektiven Allylierung^[9] von Dimethylmalonat mit dem Allylacetat **10** in Gegenwart von $[\text{Pd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5\text{Cl})_2]$ (1.4 Mol-%) in DMF. Unter optimierten Bedingungen^[10] wird das Malonat **11** in 90% Ausbeute und 73% ee gebildet (Schema 3).

Als nächstes wandten wir uns der Synthese entsprechender chiraler Amine zu. Aus der Carbonsäure **2** erhält man durch



Schema 3. Palladiumkatalysierte enantioselektive Allylierung in Gegenwart von **9**. a) $\text{CH}_2(\text{CO}_2\text{Me})_2$ (3 Äquiv.), *N,O*-Bis(trimethylsilyl)acetamid (3 Äquiv.), $[\text{Pd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5\text{Cl})_2]$ (1.4 Mol-%), KOAc (5 Mol-%), DMF, 20°C , 14 h.

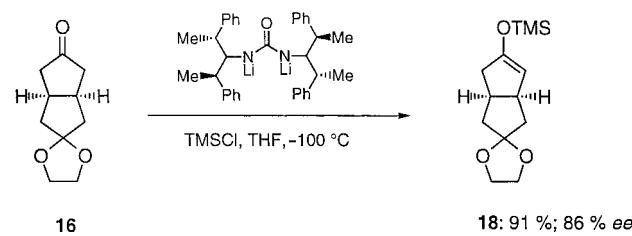
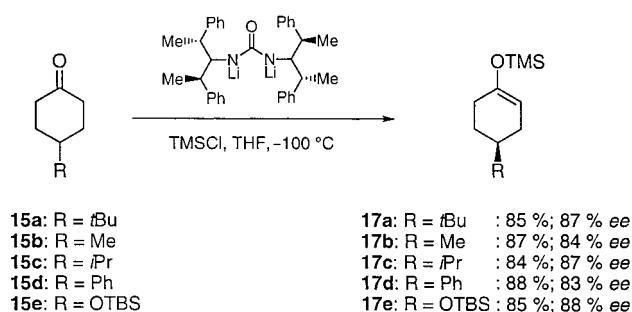
Curtius-Umlagerung^[11] das Isocyanat **12**, das das primäre Amin **13** nach Flash-Chromatographie in 65% Gesamtausbeute liefert (Schema 4). Bemerkenswerterweise wird beim



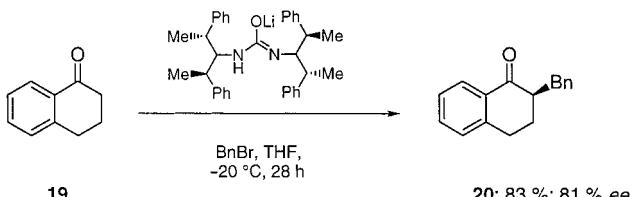
Schema 4. a) SOCl_2 , 90°C , 3 h; b) NaN_3 , $n\text{Bu}_4\text{NBr}$ kat., $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{H}_2\text{O}$, 0°C , 2 h; c) Toluol, 110°C , 1 h; d) Flash-Chromatographie an Kieselgel; e) Rühren mit Kieselgel, Pentan/Diethylether, 25°C , 14 h.

Rühren einer Lösung des Isocyanats **12** in Pentan/Diethylether in Gegenwart von Kieselgel (25°C , 14 h) das chirale Harnstoffderivat **14** in 67% Ausbeute gebildet. Die doppelte Deprotonierung von **14** mit $n\text{BuLi}$ liefert ein Dianion, das als exzellente Base für die enantioselektive Deprotonierung^[12] prochiraler cyclischer Ketone verwendet werden kann. Mit Coreys Methode des Abfangens *in situ*^[13] erhält man aus den Ketonen **15a–e** und **16** die Silylenolether **17a–e** und **18** in 83–88% ee (Schema 5).^[14] Das neue chirale Harnstoffderivat **14** eignet sich ebenso vorzüglich zur enantioselektiven Allylierung von Ketonen.^[15] Die Umsetzung von α -Tetralon **19** mit dem Monoanion von **14** bei -78°C und die anschließende Zugabe eines Überschusses an Benzylbromid führen zu (*R*)-2-Benzyltetralon **20** in 83% Ausbeute und 81% ee (Schema 6).

Wir haben hiermit gezeigt, daß chirale P- oder N-Liganden, in denen der chirale Rest über ein nichtstereogenes chirotopes Zentrum an das Heteroatom gebunden ist, in der asymmetrischen Synthese von großem Nutzen sind. Das neue chirale Harnstoffderivat **14** eignet sich sowohl für enantioselektive Deprotonierungen als auch für enantioselektive Allylierungen. Zur Zeit untersuchen wir die Übertragung dieses Konzeptes auf cyclische Systeme.



Schema 5. Enantioselektive Deprotonierung mit dem Dianion des chiralen Harnstoffderivats **14**. TMS = Trimethylsilyl; TBS = *tert*-Butyldimethylsilyl.



Schema 6. Enantioselektive Deprotonierung mit dem Monoanion des Harnstoffderivats **14**.

Experimentelles

Allgemeine Vorschrift für die enantioselektive Allylierung – Herstellung von **11**: In einem Zweihalskolben mit Argonanschluß und Gummiseptum wurde eine Lösung des Phosphans **9** in CH_2Cl_2 (0.13 mL) einer 0.14 M Lösung, 18 μmol) vorgelegt. Das Lösungsmittel wurde verdampft und das Phosphan in DMF (1.5 mL) gelöst. Nach Zugabe von $[\text{Pd}(\eta^3\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Cl}]_2$ (3.0 mg, 8 μmol) wurde die homogene, gelbe Lösung 30 min bei Raumtemperatur gerührt. Dann wurde 1,3-Diphenyl-1-acetoxy-2-propen (150 mg, 0.60 mmol) zugesetzt und nach weiteren 30 min nacheinander noch *N,O*-Bis(trimethylsilyl)acetamid (366 mg, 1.80 mmol), Dimethylmalonat (238 mg, 1.80 mmol) und KOAc (3.0 mg, 0.03 mmol). Die Reaktionsmischung wurde 14 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend in üblicher Weise wäßrig aufgearbeitet. Nach Flash-Chromatographie (Pentan/Ethylacetat 6:1) erhielt man das gewünschte Produkt **11** als farbloses Öl (174 mg, 90% Ausbeute). Der Enantiomerenüberschuß (73% ee) wurde durch HPLC bestimmt (Daicel Chiralcel OD, 0.4 mL min^{-1} , Heptan/2-Propanol 99:1, UV-Detektion bei 254 nm).

Allgemeine Vorschrift für die enantioselektive Deprotonierung – Herstellung von **17a**: In einem Schlenk-Kolben wurde eine Lösung von **14** (236 mg, 0.47 mmol) in THF (10 mL) bei -78°C vorgelegt. Bei dieser Temperatur wurde *n*BuLi (1.60 M in Hexan, 0.58 mL, 0.94 mmol) tropfenweise zugegeben. Man ließ die Reaktionsmischung in 15 min auf 0°C erwärmen und rührte noch weitere 15 min bei dieser Temperatur. Nach Abkühlung auf -100°C wurde Chlortrimethylsilan (0.24 mL, 1.89 mmol) tropfenweise zugegeben. Nach 2 min Rühren wurde eine Lösung von 4-*tert*-Butylcyclohexanon (58 mg, 0.38 mmol) in THF (0.8 mL) in 5 min bei -100°C zugesetzt. Nach 50 min wurde zunächst Triethylamin (2 mL) und anschließend ges. NaHCO_3 -Lsg. (2.5 mL) zugegeben. Nach Erwärmung auf Raumtemperatur wurde das Reaktionsgemisch mit Diethylether extrahiert

und die organische Phase mit Wasser (3×15 mL) gewaschen. Die vereinigten wäßrigen Phasen wurden nochmals mit Diethylether (20 mL) extrahiert und die organischen Phasen über Na_2SO_4 getrocknet. Das Lösungsmittel wurde abdestilliert und das Rohprodukt durch Kugelrohrdestillation (150°C , 10^{-3} bar) gereinigt. Man erhielt das gewünschte Produkt **17a** (90 mg, 85% Ausbeute) als farbloses Öl mit einem Enantiomerenüberschuß von 87% ee (GC an Chirasil-DEX CB (Chrompak), Trägergas H_2 (100 kPa), 80°C (1 min) $\rightarrow 120^\circ\text{C}$, *T*-Gradient: 2°C min^{-1} ; $t_{\text{R}} = 20.5$ (S), 20.8 min (R)). Das aus dem Destillationsrückstand zurückgehaltene **14** (205 mg, 87%) konnte für weitere Reaktionen wiederverwendet werden.

Allgemeine Vorschrift für die enantioselektive Alkylierung – Herstellung von **20**: In einem Schlenk-Kolben wurde eine Lösung von **14** (505 mg, 1.00 mmol) in THF (7 mL) bei -78°C vorgelegt. Bei dieser Temperatur wurde tropfenweise *n*BuLi (1.50 M in Hexan, 0.67 mL, 1.00 mmol) zugegeben. Man ließ die Reaktionsmischung in 15 min auf 0°C erwärmen und rührte noch weitere 15 min bei dieser Temperatur. Nach Abkühlung auf -40°C wurde eine Lösung von α -Tetralon (120 μL , 0.90 mmol) in THF (2 mL) in 2 min zugesetzt. Man ließ die Reaktionsmischung dann in 20 min auf Raumtemperatur erwärmen. Nach weiteren 30 min wurde die Lösung auf -78°C abgekühlt und über einen Zeitraum von 15 min tropfenweise mit einer Lösung von Benzylbromid (1.20 mL, 10.1 mmol) in THF (2 mL) versetzt. Man ließ die Reaktionsmischung nun auf -20°C erwärmen und rührte noch 28 h bei dieser Temperatur. Die Reaktionsmischung wurde dann mit Salzsäure (1 M, 5 mL) versetzt und mit Diethylether (80 mL) extrahiert. Die organische Phase wurde mit Wasser (2×10 mL) und ges. NaCl -Lsg. (10 mL) gewaschen und die vereinigten wäßrigen Phasen nochmals mit Diethylether (10 mL) extrahiert. Nach Trocknen (Na_2SO_4) wurde das Lösungsmittel abdestilliert und das Rohprodukt an Kieselgel chromatographisch gereinigt (Pentan/Diethylether 3.5:1). Das gewünschte Produkt **20** wurde als farbloser Feststoff erhalten (180 mg, 83% Ausbeute, Schmp.: 54°C). Der Enantiomerenüberschuß wurde durch HPLC zu 81% ee bestimmt (Daicel Chiralcel OD, 0.6 mL min^{-1} , Heptan/2-Propanol 99.5:0.5, UV-Detektion bei 254 nm).

Eingegangen am 26. Mai 1998 [Z11905]

Stichwörter: Alkylierungen • Asymmetrische Synthesen • Chirale Auxiliare • Chirotopizität • Deprotonierungen

- [1] R. Noyori, *Asymmetric Catalysis in Organic Synthesis*, Wiley, New York, **1994**.
- [2] a) B. D. Vineyard, W. S. Knowles, M. J. Sabacky, G. L. Bachman, D. J. Weinkauf, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 5946; b) F. Robin, F. Mercier, L. Ricard, F. Mathey, M. Spagnol, *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 1365.
- [3] a) B. M. Trost, *Pure Appl. Chem.* **1996**, *68*, 779; b) B. M. Trost, D. E. Patterson, *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 1339; c) B. M. Trost, T. L. Calkins, C. Oertelt, J. Zambrano, *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 1713.
- [4] a) M. D. Fryzuk, B. Bosnich, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 6262; b) P. A. MacNeil, N. K. Roberts, B. Bosnich, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 2273; c) M. J. Burk, J. E. Feaster, W. A. Nugent, R. L. Harlow, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 10125; d) M. J. Burk, Y. M. Wang, J. R. Lee, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 5142.
- [5] K. Mislow, J. Siegel, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 3319.
- [6] (*S*)-1-Phenylethylbromid wurde aus (*R*)-1-Phenylethanol hergestellt (PPh_3 , Br_2 , CH_3CN , $-30 \rightarrow -10^\circ\text{C}$, 1 h, 95% Ausbeute, 88% ee). Der Enantiomerenüberschuß konnte direkt durch GC an einer chiralen stationären Phase bestimmt werden. Siehe: K. S. Y. Lau, P. K. Wong, J. K. Stille, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 5832.
- [7] D. H. R. Barton, D. Crich, W. B. Motherwell, *Tetrahedron* **1985**, *41*, 3901.
- [8] L. McKinstry, T. Livinghouse, *Tetrahedron* **1995**, *51*, 7655.
- [9] a) B. M. Trost, D. L. Van Vranken, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 395; b) P. von Matt, A. Pfaltz, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 614; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 566; c) Z. Chen, Q. Jiang, G. Zhu, D. Xiao, P. Cao, C. Guo, X. Zhang, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 4521.
- [10] DMF ist das Lösungsmittel der Wahl; bei Durchführung der Reaktion in anderen Lösungsmitteln werden geringere Enantiomerenüberschüsse erhalten: THF (25% ee), Toluol (43% ee), CH_2Cl_2 (56% ee).
- [11] J. R. Pfister, W. E. Wymann, *Synthesis* **1983**, 38.
- [12] a) Eine hervorragende Übersicht: D. M. Hodgson, A. R. Gibbs, G. P. Lee, *Tetrahedron* **1996**, *52*, 14361; b) P. J. Cox, N. S. Simpkins,

- Tetrahedron: Asymmetry* **1991**, 2, 1; c) B. J. Bunn, N. S. Simpkins, Z. Spavold, M. J. Crimmin, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1993**, 3113; d) R. Shirai, D. Sato, K. Aoki, M. Tanaka, H. Kawasaki, K. Koga, *Tetrahedron* **1997**, 53, 5963.
- [13] E. J. Corey, A. W. Gross, *Tetrahedron Lett.* **1984**, 25, 495.
- [14] Bemerkenswerterweise liefert das analoge chirale Harnstoffderivat aus (S)-1-Phenylethylamin den entsprechenden Silylenolether mit nur 40% ee (34% Ausbeute). Dies unterstreicht deutlich die Wichtigkeit des pseudo-C₂-symmetrischen Gerüstes.
- [15] a) M. Murakata, M. Nakajima, K. Koga, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1990**, 1657; b) Y. Hasegawa, H. Kawasaki, K. Koga, *Tetrahedron Lett.* **1993**, 34, 1963; c) M. Imai, A. Hagihara, H. Kawasaki, K. Mamabe, K. Koga, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 8829.

Katalytische Copolymerisation von Ethen und Kohlenmonoxid an Nickelkomplexen**

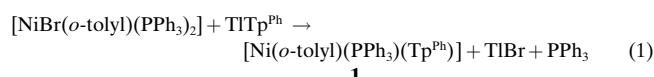
Bernd Domhöver, Wolfgang Kläui,* Andreas Kremer-Aach, Ralf Bell und Dietrich Mootz

Professor Peter Böttcher zum 60. Geburtstag gewidmet

Polyketone aus Olefinen und Kohlenmonoxid, 1996 unter dem Namen „Carilon“ erstmals industriell produziert, sind neue Kunststoffe mit interessanten Werkstoffeigenschaften. Dazu gehören hohe Steifigkeit und Schlagzähigkeit, gute chemische Resistenz gegenüber Säuren, Laugen und Lösungsmitteln sowie hohe Kriechstromfestigkeit und Beständigkeit gegen elektrolytische Korrosion – Eigenschaften, durch die Polyketone den Polyolefinen, Polyamiden und Polyacetalen überlegen sind.^[1–3] Obwohl die Copolymerisation von Ethen mit Kohlenmonoxid an Tetracyanonickelat(II) bei 100–200 °C schon 1951 von Reppe und 1976 von Shryne und Holler beschrieben wurde,^[4, 5] sind die entstehenden Polymere nie im technischen Maßstab hergestellt worden. Der Durchbruch gelang mit einem Palladium-Phosphan-Komplex, der die Bildung eines perfekt alternierenden 1:1-Copolymers aus Ethen oder Propen und Kohlenmonoxid unter milden Reaktionsbedingungen katalysiert.^[6, 7]

Kann das relativ teure Palladium, das bei der industriellen Kunststoffproduktion nicht zurückgewonnen wird, durch Nickel ersetzt werden? Bisher sind nur wenige Nickel(II)-Komplexe bekannt, die die alternierende Copolymerisation von Ethen und Kohlenmonoxid unter milden Bedingungen katalysieren: Klabunde et al. zeigten, daß die Polyketonbildung durch Arylnickel(II)-Verbindungen mit P,O-Chelatliganden katalysiert wird, wie man sie auch im SHOP-Verfahren (SHOP = Shell Higher Olefins Process) verwendet.^[8, 9] Cavell et al. beschrieben ähnlich aktive Arylnickel(II)-Verbindungen mit N,O-Chelatliganden.^[10] Allerdings muß man in beiden

Fällen die Polymerisation zunächst mit Ethen allein starten, da Kohlenmonoxid vor Beginn der Reaktion ein Katalysatorgift ist. Dieses Problem wird mit einem von Keim et al. beschriebenen Katalysator zur Polyketonsynthese umgangen, der sich offenbar in situ aus Thiolcarbonsäuren und Nickelverbindungen bildet.^[11] Wir haben nun erstmals einen Aryl-Nickel(II)-Komplex synthetisiert und strukturell charakterisiert, der wie die Palladium-Phosphan-Komplexe schon oberhalb 20 °C und unter 50 bar Gesamtdruck die Polymerisation von Ethen und Kohlenmonoxid katalysiert, wobei ausschließlich ein streng alternierendes Polyketon gebildet wird. Man kann die Reaktion ohne Aktivitätsverlust mit dem Aufpressen von Kohlenmonoxid beginnen. Dabei entsteht der Aroyl-Komplex, der bei Zugabe von Ethen die Polyketonbildung startet. Der Aryl-Nickel(II)-Komplex **1** wurde entsprechend Gleichung (1) synthetisiert.



Wie Abbildung 1 zeigt, ist der tripodale Tris(pyrazolyl)borat-Ligand Tp^{Ph} ^[12] von **1** als zweizähniger Chelatligand an das Nickelatom koordiniert.^[13] Bisher ist nicht geklärt, warum gerade dieser Nickelkomplex die Polyketonbildung katalysiert. A priori könnte man erwarten, daß die Gegenwart eines

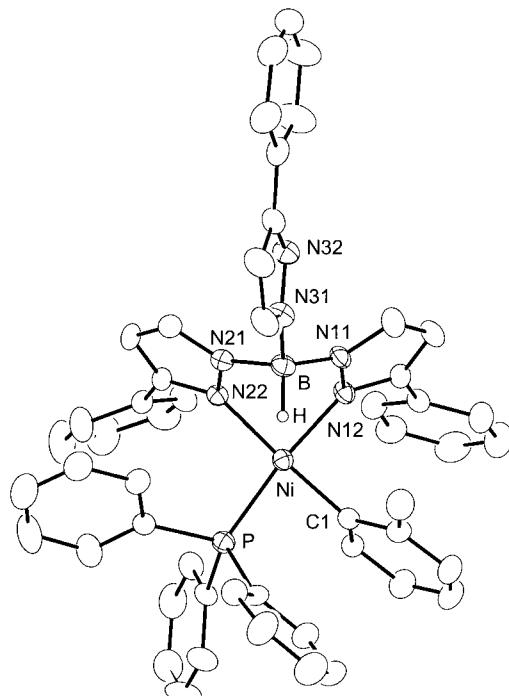


Abb. 1. Struktur von **1** im Kristall. Schwingungsellipsoide für 25 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit, für C-Atome ohne Äquatoren. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden die H-Atome mit Ausnahme desjenigen am B-Atom nicht dargestellt. Ausgewählte Abstände [Å], Bindungswinkel [°] und Torsionswinkel [°]: Ni-N12 1.940(4), Ni-N22 1.961(4), Ni-C1 1.906(5), Ni-P 2.182(1), Ni-H 2.92(3), B-N11 1.544(6), B-N21 1.560(6), B-N31 1.517(5), B-H 1.20(3), N11-N12 1.384(4), N21-N22 1.369(4), N31-N32 1.371(5); N12-Ni-N22 87.0(2), N12-Ni-C1 90.4(2), N22-Ni-C1 174.9(2), P-Ni-C1 85.9(1), P-Ni-N12 164.3(1), P-Ni-N22 97.8(1), N11-B-N21 107.3(4), N11-B-N31 111.7(4), N21-B-N31 107.8(4), N11-B-H 112(2), N21-B-H 108(2), N31-B-H 110(2); N22-Ni-N12-N11 56.1(3), N12-Ni-N22-N21 – 56.6(3).

[*] Prof. Dr. W. Kläui, Dr. B. Domhöver, Dr. A. Kremer-Aach, Dr. R. Bell, Prof. Dr. D. Mootz
Institut für Anorganische Chemie und Strukturchemie der Universität
Universitätsstraße 1, D-40225 Düsseldorf
Fax: (+49) 211-81-12287
E-mail: klaeui@uni-duesseldorf.de

[**] Wir danken Prof. Dr. W. Keim für hilfreiche Diskussionen und der BASF AG, Ludwigshafen, für die MALDI-TOF-MS-Spektren.