

Cyclische Verbindungen als konfigurative Modelle sterisch regelmäßiger Polymerer

VON DR. M. FARINA, DR. M. PERALDO UND PROF. DR. G. NATTA

ISTITUTO DI CHIMICA INDUSTRIALE POLITECNICO, MILANO (ITALIEN)

Ein Analogsetzen linearer Polymerer und cyclischer Verbindungen ist möglich. Daran anknüpfende stereochemische Überlegungen brachten für die Systematik beider Verbindungsklassen neue Erkenntnisse; beispielsweise lassen sich bisher nicht vermutete asymmetrische Strukturen voraussagen. – Der Begriff „diasterisches Zentrum“ wird eingeführt und die Definition des „asymmetrischen Zentrums“ auf eine breitere Basis gestellt.

Die Bestimmung der Kristallstruktur vieler sterisch regelmäßiger Polymerer hat eine von anderen Typen organischer Verbindungen unabhängige Formulierung der Prinzipien der Konfigurations- und Konformationsanalyse erlaubt [1].

Diese relative Unabhängigkeit resultiert daraus, daß man lineare Polymere im großen und ganzen als „eindimensionale“ Moleküle auffassen kann. Die zur Kristallinität erforderliche Ordnung wird dabei in einer Dimension (Kettenrichtung) durch die Regeln der Teilchenfolge im Makromolekül bestimmt. In vielen Fällen wird das Vorzeichen der Konfiguration (D oder L) selbst bedeutungslos, während die Beziehung der Konfigurationen (gleich wie definiert) zwischen Atomen der gleichen makromolekularen Kette sehr wichtig wird.

In dieser Arbeit wollen wir eine Methode zur Bestimmung der Polymerstruktur vom Standpunkt der Konfiguration vorschlagen. Dabei versuchen wir, Analogien zwischen Makromolekülen und niedermolekularen Verbindungen, wie sie gewöhnlich in der klassischen organischen Stereochemie behandelt werden, nachzuweisen. Genauer gesagt, wir wollen einige von uns beobachtete Analogien zwischen den konformativen Eigenschaften linearer Makromoleküle und cyclischer Verbindungen zeigen.

1. Polymerketten. Ihre Länge und cyclische Modelle

Das Studium der konformativen Eigenschaften eines Polymeren wird bemerkenswert einfach, wenn man eine unendliche Kette annimmt [2]; diese Extrapolation scheint aus verschiedenen Gründen gerechtfertigt

und zweckmäßig. Viele Parameter der Makromolekularen wie Schmelz- und Umwandlungspunkte [3a] hängen asymptotisch vom Molekulargewicht ab, d. h. ab einem gewissen Molekulargewicht sind die Werte konstant, denen unendlich langer Polymerer praktisch gleich. Auch für die Konfigurationseigenschaften der Polymeren trifft dies in vieler Hinsicht zu, wie wir im folgenden zeigen wollen.

Ein tertiäres C-Atom in einem ideal isotaktischen unendlich langen Polymeren (das sich aus Vinyl-Monomeren ableitet) kann nicht als asymmetrisch bezeichnet werden [2]. Ein isotaktisches Vinyl-Polymeres endlicher Länge mit zwei gleichen Endgruppen wird üblicherweise als Mesoform angesehen, mit zwei Gliedfolgen entgegengesetzter Konfiguration (DDD...DDLL...LLL). In Wirklichkeit gibt es keine Diskontinuität im Mittelbereich des Moleküls, da sich jedes asymmetrische C-Atom vom vorhergehenden etwas unterscheidet und immer weniger asymmetrisch wird, je näher man der Molekülmitte kommt ($D_1D_2D_3...D_{n/2}L_{n/2}...L_1L_2L_3$). Die Literaturangaben zum Einfluß der Substituentenlänge auf die optische Aktivität eines „asymmetrischen Atoms“ zeigen, daß ein solcher Einfluß rasch abnimmt und die molare optische Drehung rasch auf einen konstanten Wert kommt (eventuell Null).

Dieser Sachverhalt ist schematisch in Abbildung 1 dargestellt, wo Linie I die Verhältnisse an Verbindungen vom Weinsäure-Typ wiedergibt (Mesoformen mit nur zwei asymmetrischen Atomen); Linie II gilt für eine Mesoform

[1] G. Natta u. P. Corradini, Suppl. nuovo Cimento [10], 15, 9 (1960); Chim. e Ind. (Milano) 45, 299 (1963).

[2] G. Natta, P. Pino u. G. Mazzanti, Gazz. chim. ital. 87, 528 (1957).

[3a] P. J. Flory: Principles of Polymer Chemistry. Cornell University Press, Ithaca, N.Y., 1953, S. 571.

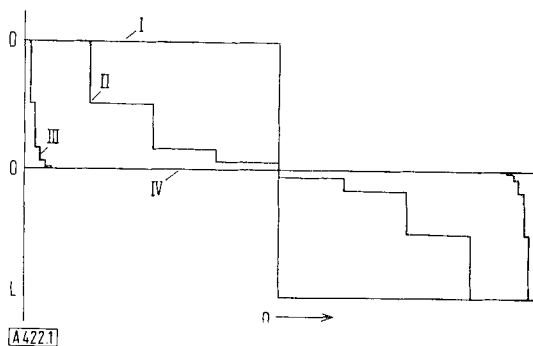


Abb. 1. Schematische Wiedergabe der Asymmetrie eines jeden asymmetrischen Atoms in meso-Weinsäure (I), in einer meso-Verbindung mit mehreren gleichwertig substituierten Atomen (II), in einem isotaktischen Polymeren mit gleichen Endgruppen (III) und einem solchen mit unendlicher Kettenlänge (IV).

Abszisse: Maß für die relative Kettenlänge (n).
 Ordinate: Maß für die Asymmetrie.

mit vier oder mehr ähnlichen asymmetrischen Atomen; Kurve III bezieht sich auf ein isotaktisches Vinyl-Polymeres. Im Fall III zeigt der wesentliche Teil des Makromoleküls keine meßbare Asymmetrie mehr und rechtfertigt daher seine Beschreibung durch ein Modell mit unendlicher Kettenlänge (Kurve IV).

Das Modell mit unendlich langer Kette kann befriedigend durch ein cyclisches Modell ersetzt werden, wenn man für eine unendliche Kette eine unbegrenzte akzeptiert.

Eine in sich geschlossene Kurve, im Spezialfall ein Kreis, hat mit einer unendlichen Geraden die Eigenschaft gemein, unbegrenzt zu sein. Die Gerade ist unendlich und ohne Anfang und Ende (in einer Dimension), während ein Kreis eine unbegrenzte aber endliche Figur ist. Analoge Betrachtungen kann man für eine in unendlich viele Abschnitte unterteilte Kurve und für ein Polygon anstellen. Damit wird es möglich, ein kreisförmiges Polymeren-Modell für Beschreibungen und Voraussagen zu verwenden.

Neuerdings wird in der Makromolekularen-Chemie das Konzept von einem Polymeren als einer Struktur ohne Anfang und Ende, also ohne Endgruppen, entworfen: „Polymere im strengen Sinne wären nur makrocyclische Ringe“ [4]. Tatsächlich kann nur ein cyclisches Polymeres aus einem einzigen Typ von Struktureinheiten aufgebaut sein; in linearen Polymeren endlicher Länge unterscheiden sich die Endgruppen stets mehr oder weniger von den anderen Kettengliedern.

Analogien der physikalischen Eigenschaften cyclischer Verbindungen und linearer Polymerer lassen sich nur dann beobachten, wenn die Ringe eine hinlängliche Zahl von Atomen enthalten. So ist beispielsweise schon lange bekannt, daß sich kristallisierte makrocyclische Kohlenwasserstoffe in parallelen Kettensegmenten anordnen können, genau wie lineare Kohlenwasserstoffe [5]. Man kann auch voraussagen, daß ein cyclisches und ein lineares Molekül, welche im Kristall den gleichen Abstand zwischen zwei aufeinander folgenden Kettenfaltungen aufweisen, sehr ähnliche Schmelzpunkte haben sollten.

Es muß beachtet werden, daß kleine Ringe sich zwar allgemein in den physikalischen Eigenschaften von den

großen Ringen unterscheiden, während ihre konfigurativen Eigenschaften aber als dazu gleich angenommen werden müssen. Daraus folgt, daß die konfigurativen Eigenschaften linearer Polymerer sehr einfach vorhergesagt werden können, indem man cyclische Strukturen aus wenigen Baueinheiten betrachtet, welche denen in korrespondierenden linearen Polymeren gleich oder gleichwertig sind.

Es ist bemerkenswert, daß die Hypothese einer cyclischen Struktur für Polymere von zahlreichen Forschern eben deshalb lange behauptet wurde, weil es schwierig war, mit chemischen Methoden zwischen linearen Makromolekülen und cyclischen Verbindungen zu unterscheiden, selbst wenn es sich um kleingliedrige Ringe handelte [3b].

2. Anschauliche Darstellungen und Symmetrieelemente

Um die vorgeschlagene Konfigurationsanalyse zu vereinfachen, müssen einfache und widerspruchsfreie Darstellungen der zwei Verbindungsklassen (Cyclen und Ketten) gewählt werden. Wir haben daher für die cyclischen Verbindungen ein regelmäßiges, ebenes Polygon gewählt und für die Ketten die Projektion nach E. Fischer [6a]. Für die Substituenten wird eine vollständige Drehbarkeit um die Bindungsachse angenommen, so daß man sie einfach durch einen Buchstaben symbolisieren und bei den Symmetrieoperationen als sphärische Gebilde behandeln darf. Eine Ausnahme machen asymmetrische Substituenten (hier ist L das Spiegelbild des spezifischen Substituenten D).

Der Übergang von der einen Verbindungsreihe zu der anderen (von Cyclen zu Ketten und umgekehrt!) ist mit einer Transformation der Symmetrieelemente, die von der gewählten Darstellung abhängen und nur vom Standpunkt der Konfiguration aus gültig sind, verbunden.

In Tabelle 1 werden die Beziehungen zwischen den Symmetrieelementen eines cyclischen Modells mit n Seiten und den entsprechenden, gemäß der Fischer-Projektion dargestellten Polymerketten zusammengefaßt.

Lineare Polymeren haben kein unabhängiges, der vierzähligen Drehspiegelachse entsprechendes Symmetrieelement. Ein cyclisches, eine solche Achse enthaltendes Modell kann stets auf die Hälfte reduziert werden; in diesem Fall besitzt das Modell ein Symmetriezentrum. Es ergibt sich aus Tabelle 1, daß die Voraussetzungen für die optische Aktivität niedermolekularer Verbindungen – insbesondere das Fehlen ein-, zwei- und vierzähliger Drehspiegelachsen [6b, 7] – für lineare Makromoleküle modifiziert werden müssen. Für lineare Makromoleküle ist nämlich die Möglichkeit zu enantiomorphen Konfigurationen an das Fehlen von Spiegelebenen senkrecht zur Kettenachse und von Gleitspiegelebenen senkrecht zu den Fischer-Projektionen der linearen Makromole-

[3b] Siehe [3a], Kapitel I.

[4] W. Kern u. R. C. Schulz in Houben-Weyl: Die Methoden der organischen Chemie. Thieme-Verlag, Stuttgart 1963, Bd. XIV/1, S. 4.

[5] A. Müller, Helv. chim. Acta 16, 155 (1933).

[6a] G. W. Wheland: Advanced Organic Chemistry. 3. Aufl., Wiley, New York 1960, S. 249.

[6b] Siehe [6a], S. 211.

[7] E. L. Eliel: Stereochemistry of Carbon Compounds. McGraw-Hill, New York 1962, S. 7.

küle gebunden. Die letzten Folgerungen vervollständigen einige neuere Überlegungen von *Arcus* [8] und stellen sie in einen allgemeiner gültigen Rahmen.

Tabelle 1. Beziehungen zwischen den Symmetrieelementen einer linearen Polymerkette (Projektion nach *E. Fischer*) und ihrer cyclischen Modelle.

Cyclisches Modell mit n Seiten	Polymere in der Fischer-Projektion
m-zählige Drehungsachse senkrecht zum Ring	Konfigurationelle Identitätsperiode = n/m
zweizählige Drehungsachse in der Ringebene	Zweizählige Drehungsachsen senkrecht zur Projektion im Abstand $n/2$
Spiegelebene in der Ringebene [*]	Die Spiegelebene enthält die Kettenachse und steht senkrecht zur Projektion [*]
Spiegelebene senkrecht zur Ringebene (einzählige Drehspiegelachse)	Spiegelebenen senkrecht zur Kettenachse im Abstand $n/2$
Symmetriezentrum (zweizählige Drehspiegelachse)	Die Gleitspiegelebene mit der Periode $n/2$ enthält die Kette und steht senkrecht zur Fischer-Projektion
Vierzählige Drehspiegelachse	Die Gleitspiegelebene mit der Periode $n/4$ enthält die Kette und steht senkrecht zur Fischer-Projektion

[*] Fehlen von Stereoisomerie in beiden Reihen.

3. Modelle sterisch regelmäßiger Strukturen und „diasterischer“ Zentren

cis-Hexamethylcyclohexan, cis-1.3.5-Trimethylcyclohexan und cis-1.4-Dimethylcyclohexan sind Konfigurationsmodelle isotaktischer Polymerer (siehe Abb. 2). trans-Hexamethylcyclohexan, trans-1.4-Dimethylcyclohexan und trans-Tetramethylcyclobutan dienen als Modelle syndiotaktischer Polymerer [*].

Alle Modelle besitzen wenigstens eine Symmetrieebene, die trans-Modelle weisen dazu noch ein Symmetriezen-

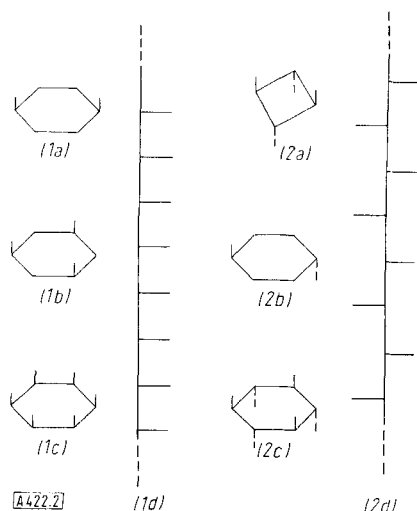


Abb. 2. Cyclische Modelle und Projektionen nach *E. Fischer* für isotaktische (1) und syndiotaktische (2) Polymere.

[8] *C. L. Arcus* in *P. B. D. de la Mare* u. *W. Klyne*: Progress in Stereochemistry. Butterworths, London 1962, S. 264.

[*] Die Beziehung zwischen „isotaktisch“ und „cis“ sowie „syndiotaktisch“ und „trans“ ist bereits von *Natta* und *Corradini* aufgestellt worden [1].

trum oder eine vierzählige Drehspiegelachse auf; infolgedessen haben alle Polymeren Symmetrieebenen senkrecht zur Kettenrichtung, die syndiotaktischen haben dazu noch Gleitspiegelebenen parallel zur Kette.

Die tertiären C-Atome der Modelle sind nicht asymmetrisch; wir können daraus ableiten, daß die tertiären Atome der Makromoleküle ebenfalls nicht asymmetrisch sind. In beiden Fällen sind jedoch die Atome Diastereomerie-Zentren derart, daß die Umkehrung der Substituentenanordnung an einigen Zentren zu einem anderen Diastereomeren führt, das zur ursprünglichen Verbindung nicht enantiomorph ist. Hierher gehört der Übergang von cis- in trans-substituierte Cyclohexane wie auch der von isotaktischen in syndiotaktische Polymere.

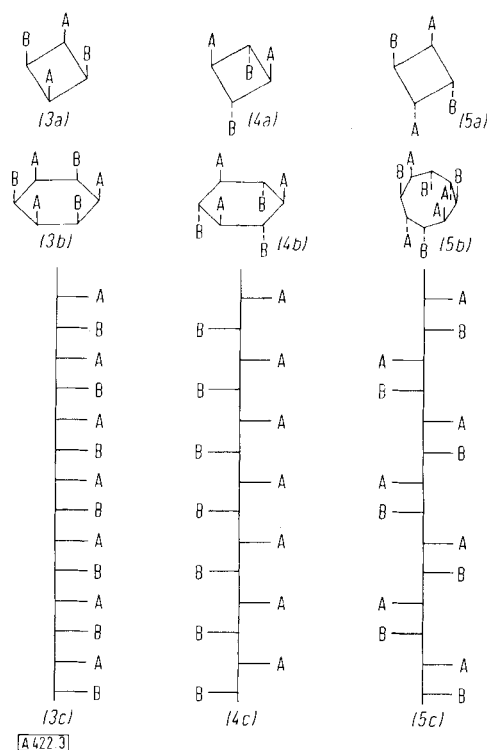


Abb. 3. Cyclische Modelle und Fischer-Projektionen von erythro-di-isotaktischen (3), threo-di-isotaktischen (4) und di-syndiotaktischen Polymeren (5).

Diese Diastereomerie-Phänomene sind nicht notwendig an die Anwesenheit asymmetrischer oder pseudo-asymmetrischer Atome gebunden, wie man an den bereits diskutierten Modellen erkennen kann. Es sei vorgeschlagen, die allgemeine Bezeichnung „diasterisch“ (= zur Diastereomerie fähig) zur Beschreibung eines Atoms zu verwenden, unabhängig von seiner Asymmetrie, wenn beim Austausch zweier seiner Substituenten das Molekül, dem das fragliche Atom angehört, in ein Diastereomeres (d. h. ein nicht enantiomorphes Stereoisomeres) übergeht. Man kann zeigen, daß ein diasterisches C-Atom – wenn es weder asymmetrisch noch pseudo-asymmetrisch ist – notwendigerweise zu einem Ring oder einer unendlichen Kette gehören muß.

Dem Vinyl-Polymeren ähnliche Fälle sind die der di-isotaktischen und di-syndiotaktischen Polymeren aus 1.2-disubstituierten Äthylenen $\text{CHA}=\text{CHB}$. Abbildung 3

zeigt die cyclischen Modelle für alle möglichen Formen (erythro- und threo-di-isotaktisch sowie di-syndiotaktisch).

Man hat zu beachten, daß in den Modellen di-syndiotaktischer Polymerer keine Symmetrieebenen existieren, sondern nur Symmetriezentrum oder eine vierzählige Drehspiegelachse. In der entsprechenden Kette gibt es – in Übereinstimmung mit den erwähnten Beziehungen – nur eine Gleitspiegelebene parallel zur Kettenachse.

Es sei noch erwähnt, daß das octagonale Modell (5b) in Abbildung 3 die einfachste cyclische Verbindung ohne asymmetrische Substituenten ist, welche eine vierzählige Drehspiegelachse als einzige alternierende Achse hat.

4. Die optische Aktivität von Polymeren

Die Symmetrie der zuvor besprochenen Strukturen schließt für alle isotaktischen, syndiotaktischen, di-isotaktischen und di-syndiotaktischen Makromoleküle die Möglichkeit optischer Antipoden aus. Dies ist weit hin bekannt [2, 8–10]; aber noch vor kurzem entstanden Mißverständnisse darüber.

Zahlreiche Klassen optisch aktiver Polymerer sind bisher hergestellt worden: Poly-propylenoxyd [11], Poly-3-methylpenten und andere polymere Olefine mit asymmetrischen Seitengruppen [12], Polysorbate und sonstige substituierte Poly-pentadiensäureester [13], Polypentadien [14] sowie Polypentadien [15]. Die Prüfung der Struktur aller Polymerer und ihrer cyclischen Modelle erweist das Fehlen von Symmetrieebenen und -zentren sowie vierzähligen Drehspiegelachsen in den Modellen und das Fehlen von Symmetrieebenen und Gleitspiegelebenen senkrecht bzw. parallel zur Kette in den linearen Polymeren.

Diese optisch aktiven Polymeren gehören zu zwei Typen: 1. Polymere des Vinyl-Typs mit asymmetrischen Substituenten. 2. Polymere mit asymmetrischen C-Atomen in der Hauptkette.

Im ersten Typ sind die tertiären Atome der Kette „diasterisch“, aber nicht asymmetrisch. Einige Polymere des zweiten Typs leiten sich von Monomeren mit asymmetrischen Atomen ab (z. B. Propylenoxyd). Während andere durch asymmetrische Synthese aus Monomeren ohne Zentren optischer Stereoisomerie hergestellt werden (z. B. 1- oder 1,4-substituierte Butadiene,

cyclische Olefine) [13, 16]. An cyclischen Modellen sieht man, daß weder Cyclobutan noch 1,5-Cyclooctadien, Modelle der 1,4-Polybutadien-Ketten, konfigurativer asymmetrisch sind [*].

Die kürzlich Cope [18] gelungene Isolierung der Antipoden von trans-trans-1,5-Cyclooctadien macht diese Beobachtung nicht ungültig, da in diesem Fall die Stabilität asymmetrischer Konformationen nur durch die sterische Hinderung der Rotation um die C–C-Bindungen bedingt ist.

Abbildung 4 gibt einige optisch aktive substituierte Cyclobutene und 1,5-substituierte Cyclooctadiene sowie die korrespondierenden isotaktischen und di-isotaktischen Polymeren wieder. Ihre optisch aktiven Formen sind threo-Formen, wenn die Substituenten gleich sind, und sowohl threo- als auch erythro-Formen, wenn die Substituenten verschieden sind.

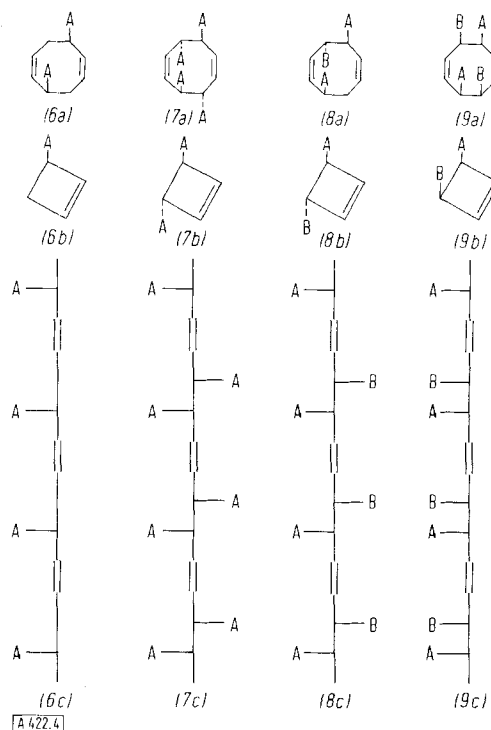


Abb. 4. Optisch aktive Polymere. Modelle und Fischer-Projektionen substituierter 1,4-Polybutadiene: Isotaktisches 1-substituiertes Polybutadien (6); threo-di-isotaktische 1,4-disubstituierte Polybutadiene (7) und (8); erythro-di-isotaktisches 1,4-disubstituiertes Polybutadien (9) (nur ein Antipode ist dargestellt).

Ganz analog ist es möglich, für Polymere cyclischer Olefine die Existenz enantiomorpher Formen vorauszusagen: Bei di-isotaktischer Wiederholung threo-Typen (10) für Cycloolefine mit gleichen Substituenten, und threo- sowie erythro-Typen (11) und (12) für den häufigeren Fall verschiedener Substituenten (vgl. Abb. 5)

[16] C. L. Arcus, J. chem. Soc. (London) 1955, 2801.

[*] Cyclobuten ist nicht nur Modell für die Polybutadien-Kette, sondern 1,4-Polybutadien kann tatsächlich aus ihm hergestellt werden [17]. In diesem und allen anderen Fällen, in denen Cyclen bei der Polymerisation geöffnet werden, können die Symmetrieeigenschaften des Monomeren – gemäß den bereits entwickelten Regeln – auf die Polymerkette übertragen werden, vorausgesetzt, die konfigurative Periode entspricht einer Monomer-Einheit und Konfigurationsumkehr tritt bei der Polymerisation nicht ein.

[17] G. Dall'Asta, G. Mazzanti, G. Natta u. L. Porri, Makromolekulare Chem. 56, 224 (1962).

[18] A. C. Cope, C. F. Howell u. A. Knowles, J. Amer. chem. Soc. 84, 3190 (1962).

[9] G. Natta, M. Farina u. M. Peraldo, J. Polymer Sci. 43, 289 (1960); Chim. e Ind. (Milano) 42, 255 (1960); Makromolekulare Chem. 38, 13 (1960).

[10] C. Schuerch, J. Polymer Sci. 40, 533 (1959).

[11] C. C. Price u. M. Osgan, J. Amer. chem. Soc. 78, 4787 (1956).

[12] P. Pino, G. P. Lorenzi u. L. Lardicci, J. Amer. chem. Soc. 82, 4745 (1960).

[13] G. Natta, M. Farina, M. Peraldo u. M. Donati, Chim. e Ind. (Milano) 42, 1363 (1960); G. Natta, M. Farina u. M. Donati, Makromolekulare Chem. 43, 251 (1961).

[14] G. Natta, M. Farina, M. Peraldo u. G. Bressan, Chim. e Ind. (Milano) 43, 161 (1961); Makromolekulare Chem. 43, 68 (1961).

[15] G. Natta, L. Porri, A. Carbonaro u. G. Lugli, Chim. e Ind. (Milano) 43, 529 (1961); G. Natta, L. Porri u. S. Valenti, Makromolekulare Chem. 67, 225 (1963).

[16]. Abbildung 5 zeigt ebenfalls die zugehörigen polycyclischen Verbindungen: trans-anti-trans... (10b) für Cyclen mit gleichen Substituenten, trans-anti-trans... (11b) und cis-syn-cis... (12b) für Cyclen mit verschiedenen Substituenten. Für diese Fälle ist es schwierig, Beispiele zu finden, da die in Abbildung 5 wiedergegebenen Polycyclen nicht gut bekannt sind.

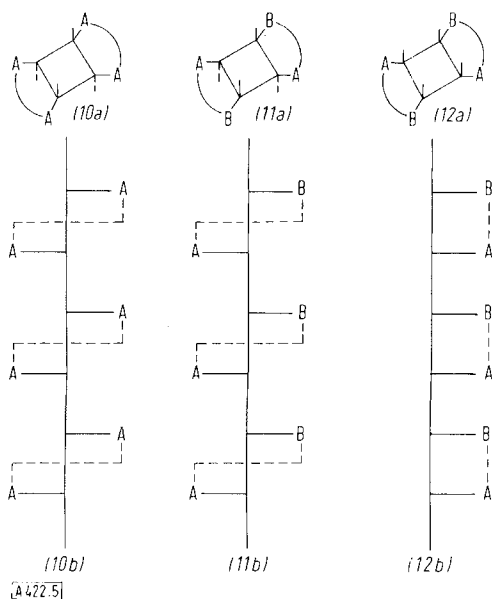


Abb. 5. Optisch aktive Polymere. Modelle und Fischer-Projektionen polymerer cyclischer Olefine: threo-di-isotaktisch (10) und (11); erythro-di-isotaktisch (12).

Nach dem bisher Gefolgerten mag es unmöglich scheinen, aus α -Olefinen und 1,2-disubstituierten Äthylenen, die nicht cyclisch sind und keine asymmetrischen Gruppen tragen, optisch aktive Polymere zu erhalten. Dies ist aber nur solange richtig wie man nur einfache isotaktische oder syndiotaktische Wiederholung betrachtet; aber es trifft nicht mehr zu, sobald komplexere Strukturen berücksichtigt werden. Hier zeigt sich klar der Nutzen cyclischer Modelle: Es ist bekannt, daß alle homocyclischen Verbindungen mit drei, vier oder fünf sämtlich gleich substituierten Atomen optisch inaktiv sind. Optisch aktive Isomere dieser Reihe gibt es erst vom Cyclohexan ab (z. B. Inosite) (siehe Abb. 6 (13a)); ebenfalls optisch aktiv ist die zugehörige Polymerkette (13b). Solch eine Struktur kann praktisch mit sechs Vinyl-Monomereinheiten oder mit drei Monomeren vom $\text{CHA}=\text{CHA}$ -Typ erreicht werden.

Es läßt sich auch die Existenz enantiomorpher Strukturen, die sich vom Monomeren-Typ $\text{CHA}=\text{CHB}$ ableiten, voraussagen: Die einfachsten haben eine konfigurative Periode von drei Monomereinheiten; sie sind in Abbildung 6 wiedergegeben. Die Strukturen (14) und (15) stehen in einer erythro-threo-Beziehung; die threo-Struktur (14b) ist analog zu einer optisch aktiven Struktur, die mit dem Monomeren-Typ $\text{CHA}=\text{CHA}$ entsteht. Man kann sehen, daß das erythro-Isomere (15b) eine echte Asymmetrie nur dann zeigt, wenn die threo-Form asymmetrisch ist und die Substituenten der benachbarten asymmetrischen Atome verschieden sind (Abb. 4, 5 und 6). Andernfalls kann man die erythro-Form als meso-Form ansprechen.

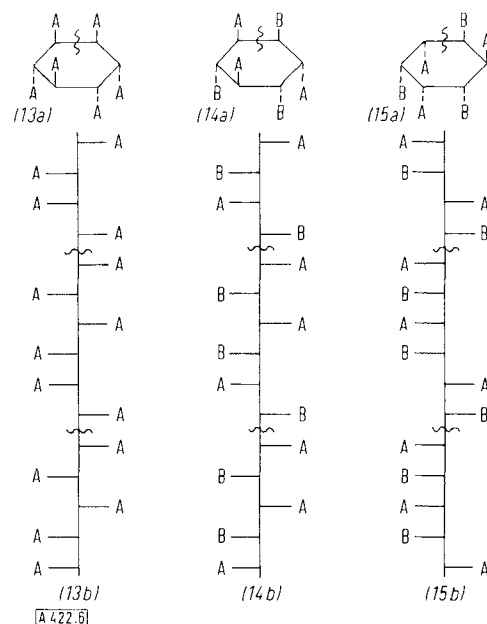


Abb. 6. Optisch aktive Polymere. Modelle und Fischer-Projektionen für Polymere aus nichtcyclischen Olefinen.

In den optisch aktiven Polymeren der Abbildung 6 sind alle tertiären C-Atome asymmetrisch, da die beiden an jedes C-Atom gebundenen Kettenabschnitte diastereomer sind.

5. Polymerketten als Modelle cyclischer Verbindungen

Die formale Analogie zwischen Polymeren und cyclischen Verbindungen hat seinerseits zum Studium gewisser cyclischer Verbindungen beigetragen.

Bei der Prüfung der Symmetrieeigenschaften der Atome in der Polybenzofuran-Kette erwies sich, daß die übliche Definition des „asymmetrischen Kohlenstoffatoms“ nicht ausreicht [19]. Tatsächlich ist hier jedes C-Atom der Polymerkette mit zwei Substituenten verknüpft, die identisch sind, wenn man sie allein betrachtet (siehe Abb. 7).

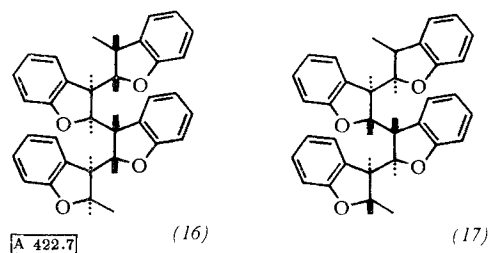


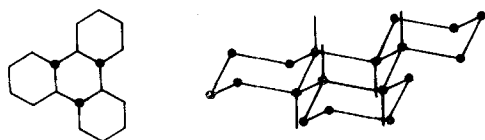
Abb. 7. Optisch aktives Polybenzofuran: erythro-di-isotaktische (16) und threo-di-isotaktische Strukturen (17).

Solche Atome scheinen nach dem Cabdd-Typ substituiert zu sein, unterscheiden sich von den üblichen Cabdd-Atomen (z. B. $\text{a}-\text{CH}_2-\text{b}$) aber wesentlich. In der betrachteten Struktur sind die beiden Substituenten „d“ in ihrer Beziehung zum fraglichen C-Atom wirklich verschieden: Ein Substituent gehört zum gleichen Cyclus (endo), der zweite aber zu einem anderen Cyclus (exo) [14]. Daher müssen nach einer umfassenden De-

[19] G. Natta u. M. Farina, Tetrahedron Lett. 1963, 703.

finition des „asymmetrischen C-Atoms“ die vier Substituenten entweder selbst verschieden sein oder mindestens in ihrer Beziehung zum betrachteten Atom (z. B. exo oder endo) [19].

Die vorstehende Diskussion ist auch für die analogen cyclischen Verbindungen in Abbildung 6 gültig. Wie schon erwähnt, ist die Chemie derartiger homo- oder heterocyclischer Verbindungen aber noch wenig erforscht. Daher haben wir eine dieser Modellverbindungen synthetisiert, das trans-anti-trans-anti-trans-Isomere des Perhydrotriphenylens [20]. Es ist eine kristalline, bei 128 °C schmelzende Verbindung; ihre konfigurative und konformative Struktur ist in Abbildung 8



[A 422.8]

Abb. 8. Struktur- und Konformationsformeln des (*R*)-trans-anti-trans-anti-trans-Perhydrotriphenylens.

wiedergegeben. Trotz der hohen Symmetrie (eine dreizählige und drei zweizählige Achsen) hat die Verbindung keine Drehspiegelachsen und existiert daher in zwei enantiomorphen Formen; eine ist in Abbildung 8

[20] M. Farina, Tetrahedron Letters 1963, 2097.

wiedergegeben. Die Symmetrieeigenschaften der tertiären Atome sind analog jenen im Polybenzofuran, für welches Perhydrotriphenylen das beste momentan verfügbare Modell ist. Wenn man die kürzlich vorgeschlagene Regel „endo kommt vor exo“ [19,21] in Erweiterung der Cahn-Ingold-Prelog-Nomenklatur [22] hier anwendet, so haben die sechs asymmetrischen Atome des Isomeren in Abbildung 8 alle die absolute Konfiguration *R*.

6. Folgerungen

Schon aus den in diesem Beitrag skizzierten Ergebnissen der Analogsetzung cyclischer und polymerer Verbindungen erweist sich die grundlegende Einheit klassisch-organischer und makromolekularer Stereochemie. Frühere Mißverständnisse lassen sich unserer Meinung nach leicht beseitigen, wenn man ein cyclisches Modell annimmt, nicht aber durch Extrapolation versucht, die konfigurativen Eigenschaften der makromolekularen Verbindungen von niedermolekularen linearen abzuleiten.

Eingegangen am 3. August 1964 [A 422]

Übersetzt von Dr. W. Jung, Heidelberg

[21] M. Farina u. G. Bressan, Makromolekulare Chem. 61, 79 (1963).

[22] R. S. Cahn, C. K. Ingold u. V. Prelog, Experientia 12, 81 (1956).

Reaktionen der Metall-acetylacetonate

VON PROF. DR. J. P. COLLMAN

CHEMISTRY DEPARTMENT, UNIVERSITY OF NORTH CAROLINA,
CHAPEL HILL, NORTH CAROLINA (USA)

Gewisse Metall-acetylacetonate reagieren in der für aromatische Systeme charakteristischen Weise. Besonders auffallend sind elektrophile Substitutionen und die Bildung eines stabilen Diazonium-fluoroborats. Unsymmetrisch substituierte Chelate wurden durch schrittweise Substitution trifunktioneller Komplexe dargestellt. Die chemischen und physikalischen Eigenschaften solcher Komplexe mit verschiedenartigen Ringen sprechen für die Übertragung intramolekular-interanularer elektronischer Effekte über das Metall-Ion.

I. Einleitung

Obwohl die physikalischen Eigenschaften von Metall-acetylacetonaten seit langem intensiv untersucht werden, hat man der chemischen Reaktionsfähigkeit dieser heterocyclischen Ringsysteme bis vor kurzem nur geringe Aufmerksamkeit geschenkt. 1925 berichtete Reihlen über die Bromierung von Chrom(III)-acetylacetonat und ordnete dem Bromierungsprodukt die korrekte Struktur zu [1]. Als wir 1958 unsere Arbeiten begannen,

[1] H. Reihlen, R. Illig u. R. Wittig, Ber. dtsch. Chem. Ges. 58 B, 12 (1925).

beschrieben Djoidjeric, Lewis und Nyholm die Nitrierung von Kupfer(II)-acetylacetonat mit N₂O₄ [2]. Seit-her hat sich die Chemie der Metall-acetylacetonate rasch entwickelt [3]. Der vorliegende Bericht gibt einen Überblick über unsere Arbeiten auf diesem Gebiet.

Um nun die Zersetzung der säureempfindlichen Chelate möglichst gering zu halten, haben sich unsere Un-

[2] L. Djoidjeric, J. Lewis u. R. S. Nyholm, Chem. and Ind. 1959, 122.

[3] J. P. Collman, Advances Chem. Ser. No. 37, 78 (1963).