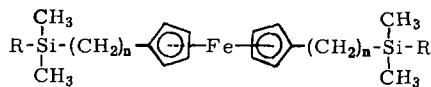


Ferrocenhaltige siliciumorganische Polymere

G. Greber und M. L. Hallensleben, Freiburg

Bei der durch H_2PtCl_6 katalysierten Addition von 1.1'-Bis-(dimethylhydrosilyl)-ferrocen oder 1.1'-Bis-(dimethylhydrosilylmethyl)-ferrocen an Acetylen, Vinylacetylen und Isopropenylacetylen entstehen 1.1'-disubstituierte Ferrocenderivate mit zwei funktionellen Gruppen (1)–(6).



- (1), R = $\text{CH}=\text{CH}_2$, n = 0
 (3), R = $\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$, n = 0
 (5), R = $\text{CH}=\text{CH}-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$, n = 0
 (2), R = $\text{CH}=\text{CH}_2$, n = 1
 (4), R = $\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$, n = 1
 (6), R = $\text{CH}=\text{CH}-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$, n = 1

Die Umsetzung des Divinylderivates (1) mit Natrium in absolutem Tetrahydrofuran liefert ein doppeltes Radikalanion, das die Polymerisation von Vinylmonomeren (z.B. Styrol, Methacrylsäuremethylester, Acrylnitril) auslöst. Durch Übertragung dieser Reaktion auf höhermolekulare Produkte mit zwei $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ -Ferrocen-Endgruppen synthetisierten wir Blockpolymere.

Im Gegensatz zu (1) bildet das Divinylderivat (2), in dem eine Methylenbrücke den siliciumorganischen Rest vom Ferrocen trennt, keine Radikalanionen.

Die Bis-dien-Derivate (3)–(6) lassen sich mit lithiumorganischen Verbindungen (Phenyl-Li, n-Butyl-Li) polymerisieren. Dabei entstehen bis zu Umsätzen von 15% lösliche Polymere, denen auf Grund IR-spektroskopischer Untersuchungen eine Leiterstruktur (Doppelkettenpolymere) zuerteilt wird.

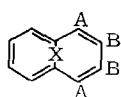
Außerdem gehen die Bis-dien-Derivate (3)–(6) Diels-Alder-Reaktionen ein. Mit bifunktionellen siliciumorganischen Philodienen als Partner erhält man in einer Poly-Diels-Alder-Reaktion höhermolekulare Produkte (Molgewicht ca. 4000), die in der Hauptkette neben dem siliciumorganischen Rest und dem Ferrocenylrest den Cyclohexenring als weiteres Strukturelement besitzen. Mit monofunktionellen Philodienen (z.B. Maleinsäureanhydrid) entstehen difunktionelle Ferrocenderivate.

16

Zum aromatischen Charakter von Systemen mit 10 π -Elektronen: Die ^1H -NMR-Spektren von 1.6-Methano- und 1.6-Oxydicyclodecapentaen

H. Günther, Köln

1.6-Methanocyclodecapentaen (1) [1] und 1.6-Oxydicyclodecapentaen (2) [2] lassen sich NMR-spektroskopisch als A_2B_2 -Systeme behandeln. Für (1) findet man die chemischen Verschiebungen $\nu_A = 2,73$ ppm und $\nu_B = 3,05$ ppm (τ -Skala). Diese Zuordnung stützt sich auf eine weitreichende Kopplung der A-Protonen mit denen der Methylenbrücke. Für (2) wurde $\nu_A = 2,54$ ppm und $\nu_B = 2,74$ ppm gefunden. Die Zuordnung der Resonanzfrequenzen ist in diesem Fall nicht eindeutig, doch darf in Analogie zu (1) $\nu_A < \nu_B$ angenommen werden. Die Methylenprotonen in (1) absorbieren bei 10,51 ppm.



- (1), X = CH_2
 (2), X = O

[1] E. Vogel u. H. D. Roth, Angew. Chem. 76, 145 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 228 (1964).

[2] E. Vogel et. al., Angew. Chem. 76, 785 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 642 (1964); F. Sondheimer u. A. Shani, J. Amer. chem. Soc. 86, 3168 (1964).

Die Signale der peripheren Ringprotonen liegen infolge des Ringstroms der π -Elektronen somit ca. 1 ppm bei tieferem Feld als diejenigen olefinischer Protonen in vergleichbaren Strukturen. Die Poplesche Dipolnäherung [3] liefert für (1), bezogen auf $\nu = 4,23$ ppm für 1.3-Cyclohexadien, $\nu_A = 1,80$ ppm und $\nu_B = 2,20$ ppm. Die relative chemische Verschiebung δ_ν zwischen den Signalen der A- und B-Protonen wird damit gut wiedergegeben, während die Absolutwerte zu tief liegen. Das Vorliegen eines Cyclopropanringes in (1) kann auch auf Grund der für die Methylenbrücke gefundenen ^{13}C -Kopplung (142 ± 1 Hz) sowie der geminalen Kopplungskonstante ($6,9 \pm 0,3$ Hz), die an der monodeutierten Verbindung gemessen wurde, ausgeschlossen werden.

Alle HH-Kopplungskonstanten sind für (1) und (2) sehr ähnlich. Das läßt vermuten, daß sich die Verbindungen sterisch nur wenig unterscheiden und ein Einfluß der Brücke untergeordnete Bedeutung hat. Die vicinalen Kopplungen betragen für (1) $J_{AB} = 8,97$ Hz und $J_{BB} = 9,19$ Hz, für (2) $J_{AB} = 8,77$ Hz und $J_{BB} = 9,28$ Hz. Im Gegensatz zu cyclischen Olefinen (1.3-Cyclohexadien, Cycloheptatrien) und in Übereinstimmung mit den Verhältnissen bei aromatischen Molekülen sind die vicinalen Kopplungen nahezu gleich. Die Konstanten der Kopplungen über mehr als drei Bindungen betragen $J_{AB'} \approx 0$ Hz und $J_{AA'} = 1,46$ Hz für (1) sowie $J_{AB'} = 0,28$ Hz und $J_{AA'} = 1,13$ Hz für (2) und weichen damit von den bei klassischen Aromaten gefundenen Werten von 1–3 Hz für J_{meta} und 0–1 Hz für J_{para} ab. Eine nicht völlig coplanare Anordnung der in Betracht kommenden CH-Bindungen könnte dafür der Grund sein.

Das NMR-Signal von Chloroform im Gemisch mit (1) oder (2) zeigt eine Assoziations-Verschiebung nach hohem Feld (ähnlich wie bei Gemischen von CHCl_3 mit Benzol oder Benzolderivaten). Bezogen auf unassoziertes Chloroform beträgt der Endwert (unendliche Verdünnung) mit (1) +1,30 ppm und mit (2) +0,97 ppm. Für ein Gemisch von CHCl_3 mit Cyclooctatetraen wurde dagegen –0,28 ppm gefunden.

Die Ergebnisse lassen sich mit der Annahme einer Delokalisierung des 10 π -Elektronensystems in (1) und (2) befriedigend deuten.

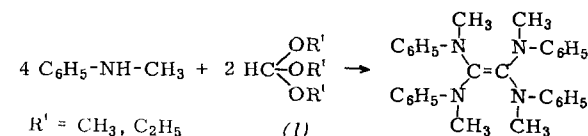
[3] J. Pople, J. chem. Physics 24, 1111 (1956).

17

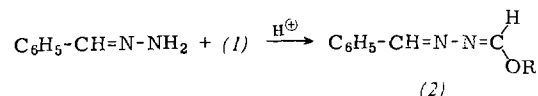
Reaktionen des Orthoameisensäureesters mit einigen Stickstoff-Verbindungen

Ilse Hagedorn, K. E. Lichtel und H. D. Winkelmann, Freiburg

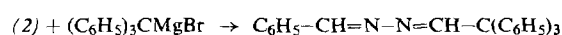
1. Orthoameisensäureester (1) reagieren mit N-Methylanilin zum Tetra-(N-methyl-N-phenylamino)-äthylen, analog mit N-Äthylanilin. Die Reaktionsprodukte sind den von Wanzlick beschriebenen Bis-(1.3-diphenylimidazolidin-2-yliden) [1] strukturell verwandt.



2. Alkoxymethylenazine (2) [2] lassen sich in vorzüglicher Ausbeute aus z.B. Benzaldehyd-hydraxon und (1) gewinnen.



a) Durch Grignardierung von (2) erhält man gemischte Arylalkyl-azine, z. B.



[1] H. W. Wanzlick, Angew. Chem. 74, 129 (1962); Angew. Chem. internat. Edit. 1, 75 (1962).

[2] I. Hagedorn, Angew. Chem. 74, 499 (1962); Angew. Chem. internat. Edit. 1, 514 (1962).