

O(4) und zwischen N(2), O(13) erkennen (vgl. Abb. 1). Diese Anordnung der Wasserstoffbrückenbindungen ist nur für den kristallinen Zustand gültig. In Lösung sollten sich aufgrund eines dynamischen Gleichgewichts alle NH-Wasserstoffatome gleichartig an Bindungen zu Ether-Sauerstoffatomen beteiligen.

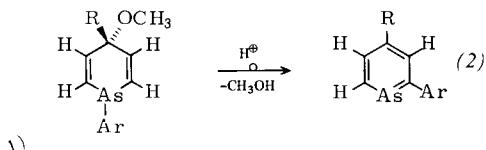
Eingegangen am 28. April 1978 [Z 1000]

- [1] C. J. Pedersen, J. Org. Chem. 36, 1690 (1971); D. J. Cram, J. M. Cram, Science 183, 803 (1974); D. J. Cram, R. C. Helgeson, L. R. Sousa, J. M. Timko, M. E. Newcomb, P. Moreau, F. DeYong, G. W. Gokel, D. H. Hoffman, L. A. Domer, S. C. Peacock, K. Madan, L. Kaplan, Pure Appl. Chem. 43, 327 (1975); A. el Basyong, J. Klimes, A. Knöchel, J. Oetzler, G. Rudolph, Z. Naturforsch. B 31, 1192 (1976).
- [2] I. Goldberg, Acta Crystallogr. B 31, 754 (1975); Abstr. 051 M Third Eur. Crystallogr. Meet., Zürich 1976.
- [3] F. Vögtle, H. Sieger, Angew. Chem. 89, 410 (1977); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16, 396 (1977); W. Raßhofer, G. Oepen, F. Vögtle, Chem. Ber. 111, 419 (1978).
- [4] W. Saenger, H. Brand, B. S. Reddy, I.-H. Suh, G. Weber, noch unveröffentlicht.
- [5] W. Raßhofer, F. Vögtle, Tetrahedron Lett. 1978, 309.
- [6] I.-H. Suh, W. Saenger, Acta Crystallogr., im Druck.
- [7] J. Donohue in A. Rich, N. Davidson: Structural Chemistry and Molecular Biology. Freeman, San Francisco 1968, S. 443.
- [8] M. M. Elcombe, J. C. Taylor, Acta Crystallogr. A 24, 410 (1968).

#### 4-Alkoxy-1-phenyl-phosphacyclohexadien → 1-Alkoxy-1-phenyl- $\lambda^5$ -phosphorin-Umlagerung

Von Gottfried Märkl, Rainer Liebl und Alois Hüttner<sup>[\*]</sup>

4-Alkyl- oder 4-aryl-substituierte 1-Aryl-4-methoxy-1-arsa-2,5-cyclohexadiene (1) lagern sich  $H^+$ -katalysiert in 2-Aryl- $\lambda^3$ -arsenine (2) um<sup>[1]</sup>.



Die analog (1) leicht zugänglichen 4-alkyl- oder 4-aryl-substituierten 4-Alkoxy-1-aryl-1-phosphorus-2,5-cyclohexadiene (3)<sup>[2]</sup> verhalten sich völlig anders. Mit katalytischen Mengen

Tabelle 1. Physikalische Daten der 4-substituierten 1-Alkoxy-1-phenyl- $\lambda^5$ -phosphorine (4).

	R R'	Ausb. [%]	Fp [°C] [a]	$^1\text{H-NMR}$ ( $\text{CDCl}_3$ ) [b] $\delta$	MS (70 eV) (rel. Int. [%])	UV (EtOH) $\lambda_{\max}$ [nm] (ε)
(4a)	c-C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> CH <sub>3</sub>	75	71	OCH <sub>3</sub> : 3.05 (d), $J_{\text{PH}}$ = 13 Hz; H <sub>A</sub> : 4.79 (2d), $J_{\text{HAHX}}$ = 11.2, $J_{\text{PHA}}$ = 9.5 Hz; H <sub>X</sub> : 7.31 (2d), $J_{\text{PHX}}$ = 34 Hz	M $\ddagger$ , 286 (71); [M - C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ] <sup>+</sup> , 243 (100); [C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -P—OCH <sub>3</sub> ] <sup>+</sup> , 139 (52); [C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> PH] <sup>+</sup> , 109 (36)	358 (4600) 329 (3900)
(4b)	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C CH <sub>3</sub>	55	58	OCH <sub>3</sub> : 3.10 (d), $J_{\text{PH}}$ = 13 Hz; H <sub>A</sub> : 4.73 (2d), $J_{\text{HAHX}}$ = 11.0, $J_{\text{PHA}}$ = 9.5 Hz; H <sub>X</sub> : 7.48 (2d), $J_{\text{PHX}}$ = 34 Hz	M $\ddagger$ , 260 (21); [M - CH <sub>3</sub> ] <sup>+</sup> , 245 (100); [C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -P—OCH <sub>3</sub> ] <sup>+</sup> , 139 (11); [C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> PH] <sup>+</sup> , 109 (16)	350 (4900) 325 (4100)
(4c)	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>3</sub>	65	73	OCH <sub>3</sub> : 3.18 (d), $J_{\text{PH}}$ = 13 Hz; H <sub>A</sub> : 4.96 (2d), $J_{\text{HAHX}}$ = 11.5, $J_{\text{PHA}}$ = 9.18 Hz; H <sub>X</sub> : 7.79 (2d), $J_{\text{PHX}}$ = 36 Hz	M $\ddagger$ , 280 (71); [M - CH <sub>2</sub> O] <sup>+</sup> , 250 (14); [M - OCH <sub>3</sub> ] <sup>+</sup> , 249 (14); [C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -P—OCH <sub>3</sub> ] <sup>+</sup> , 139 (100)	352 (sh) (6000) 303 (20400)
(4d)	c-C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	80	30	CH <sub>3</sub> : 1.16 (t), $J_{\text{HH}}$ = 7 Hz; OCH <sub>2</sub> : 3.36 (2q), $J_{\text{PH}}$ = 10.0 Hz; H <sub>A</sub> : 4.81 (2d), $J_{\text{HAHX}}$ = 12.0, $J_{\text{PHA}}$ = 9.5 Hz; H <sub>X</sub> : 7.48 (2d), $J_{\text{PHX}}$ = 34 Hz	M $\ddagger$ , 300 (100); [M - C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ] <sup>+</sup> , 257 (68); [257 - C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ] <sup>+</sup> , 229 (26)	358 (4100) 327 (3500)
(4e)	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	78	Öl	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C: 1.23 (s); CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> : 1.10 (t), $J_{\text{HH}}$ = 7 Hz; OCH <sub>2</sub> : 3.37 (2q), $J_{\text{PH}}$ = 10 Hz; H <sub>A</sub> : 4.81 (2d), $J_{\text{HAHX}}$ = 12.0, $J_{\text{PHA}}$ = 9.6 Hz; H <sub>X</sub> : 7.47 (2d), $J_{\text{PHX}}$ = 35 Hz		358 (4000) 335 (3400) (in $\text{CHCl}_3$ )

[a] Umkristallisation aus Petrolether (50–70 °C). [b] 60 MHz, 100 MHz-Spektren,  $^{31}\text{P}$ -Breitbandentkopplung. Die Ringprotonen H<sub>A</sub>, H<sub>X</sub> erscheinen als AA'XX'Y-Systeme; H<sub>A</sub> und H<sub>X</sub> zeigen die charakteristischen Feinaufspaltungen. Die angegebenen  $J_{\text{HAHX}}$ -Werte sind Näherungswerte.

[\*] Prof. Dr. G. Märkl, Dipl.-Chem. R. Liebl, A. Hüttner  
Chemisches Institut der Universität  
Universitätsstraße 31, D-8400 Regensburg 1

p-Toluolsulfonsäure in Benzol (25 °C, 12 h) ergeben sie in guten Ausbeuten die entsprechenden 1-Alkoxy-1-phenyl- $\lambda^5$ -phosphorine (4), die ersten C-monosubstituierten  $\lambda^5$ -Phosphorine (Tabelle 1).

Die  $^{31}\text{P-NMR}$ -Verschiebungen ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ext., PH-Breitbandentkopplung) von (4a), (4b) und (4c) ( $\delta$  = -40.4, -40.2 bzw. -38.3) sind mit denen von 1,1-Dimethoxy- und 1-Diethylamino-1-ethoxy-2,4,6-triphenyl- $\lambda^5$ -phosphorin ( $\delta$  = -65.2 bzw. -45.0)<sup>[9]</sup> im Einklang.

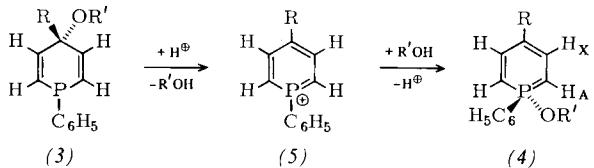
Das unterschiedliche Verhalten von (1) und (3) wird durch die größere P—C-Bindungsenergie (65 kcal/mol)<sup>[3]</sup> gegenüber der As—C-Bindungsenergie ( $\approx$  50–55 kcal/mol)<sup>[4]</sup> erklärt; die höhere Stabilität der  $\lambda^5$ -Phosphorine verglichen mit der der  $\lambda^5$ -Arsenine ist mitbestimmt.

Die folgenden Befunde sprechen dafür, daß die Umlagerung (3) → (4) vorwiegend intramolekular über die planaren<sup>[5]</sup> Phosphorinium-Ionen (5) verläuft (Phosphorinium-Ionen wurden schon als Zwischenstufe bei der Bildung von  $\lambda^5$ -Phosphorinen aus Triarylpyryliumsalzen und Phenylphosphan formuliert<sup>[6]</sup>):

1. Die bei der Synthese erhaltenen Gemische von *cis*-(3) und *trans*-(3) lagern sich mit gleicher Geschwindigkeit wie die reinen Isomeren zu (4) um.

2. Im Kreuzungsexperiment von (3a) und (3e) entstehen praktisch ausschließlich die aus der intramolekularen Umlagerung resultierenden  $\lambda^5$ -Phosphorine (4a) und (4e); die Produkte (4b) und (4d) einer intermolekularen Umlagerung bilden sich nur in relativten Ausbeuten unter 10 %.

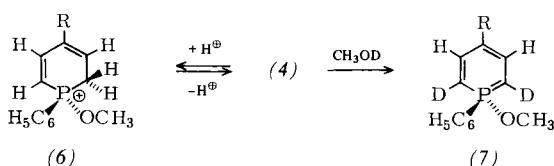
3. Wird die Umlagerung (3) → (4) nicht in Benzol, sondern in Alkoholen HOR' durchgeführt, dann konkurriert HOR' trotz des großen Überschusses nur in beschränktem Maß mit dem durch Etherspaltung freigesetzten Alkohol HOR' um (5). Die Umlagerung von (3c) (R' = CH<sub>3</sub>) in Ethanol, Isopropylalkohol bzw. *tert*-Butylalkohol liefert neben (4c) die  $\lambda^5$ -Phosphorine der Konkurrenzreaktion in Ausbeuten von 80, 40 bzw. 15 %. Thioalkohole und Phenole können nicht um (5) konkurrieren.



Die starke Hochfeldverschiebung für die Ringprotonen H<sup>2</sup>, H<sup>6</sup> in (4) (siehe Tabelle 1) stützt die Annahme<sup>[7]</sup>, daß die  $\lambda^5$ -Phosphorine (4) als cyclisch konjugierte Alkyldenphos-

phorane mit einer durch die Ylid-Mesomerie bedingten hohen  $\pi$ -Elektronendichte in 2-, 4- und 6-Stellung vorliegen.

Durch starke Mineralsäuren werden die  $\text{L}^5$ -Phosphorine (4) ausschließlich an C-2 zu (6) protoniert<sup>[8]</sup>.



Die Nucleophilie der 2- und 6-Stellung in (4) wird durch den raschen, unkatalysierten H/D-Austausch von  $\text{H}^2$ ,  $\text{H}^6$  in  $\text{CH}_3\text{OD}$  bei Raumtemperatur unterstrichen; (7a),  $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_{11}$ ,  $\text{Fp} = 71\text{--}72^\circ\text{C}$ ; (7c),  $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$ ,  $\text{Fp} = 74\text{--}75^\circ\text{C}$ .

Eingegangen am 3. April 1978 [Z 985]

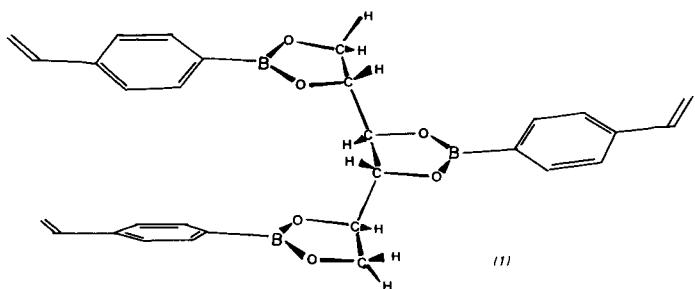
- [1] G. Märkl, R. Liebl, Angew. Chem. 89, 670 (1977); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16, 637 (1977).
- [2] G. Märkl, H. Baier, R. Liebl, Synthesis 1977, 842.
- [3] S. B. Hartley, W. S. Holmes, J. K. Jacques, M. F. Mole, J. C. McCoubrey, Q. Rev. Chem. Soc. 17, 204 (1963).
- [4] L. H. Long, J. F. Sackman, Trans. Faraday Soc. 52, 1201 (1956); C. T. Mortimer, P. W. Sellars, J. Chem. Soc. 1964, 1965.
- [5] A. Rauk, J. D. Andose, W. G. Frick, R. Tang, K. Mislow, J. Am. Chem. Soc. 93, 6507 (1971).
- [6] G. Märkl, A. Merz, H. Rausch, Tetrahedron Lett. 1971, 2989.
- [7] W. Schäfer, A. Schweig, K. Dimroth, H. Kanter, J. Am. Chem. Soc. 98, 4410 (1976).
- [8]  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3/\text{CF}_3\text{COOH}$ ) (6c),  $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$ ;  $\text{OCH}_3$ : 3.77 (d),  $J_{\text{PH}} = 13\text{ Hz}$ ;  $\text{CH}_2$ : ABX-Spektrum, AB-Teile bei 3.36 und 3.43,  $J_{\text{AB}} = 11$ ,  $|J_{\text{AX}} + J_{\text{BX}}| \approx 10\text{ Hz}$ .
- [9] K. Dimroth, Fortschr. Chem. Forsch. 38, 111 (1973).

## Optisch aktive Polyvinylverbindungen mit Chiralität in der Hauptkette<sup>[\*\*]</sup>

Von Günter Wulff, Karl Zabrocki und Johann Hohn<sup>[\*]</sup>

Zur Herstellung von synthetischen Polymeren mit Hohlräumen, die funktionelle Gruppen in definierter Topologie enthalten<sup>[1, 2]</sup>, wurden funktionell substituierte polymerisierbare Vinylverbindungen an ein chirales Matrizenmolekül gebunden und unter stark vernetzenden Bedingungen copolymerisiert. Durch Abspaltung der Matrize aus dem Polymer entstehen Mikrohohlräume, deren Form von der Gestalt der Matrize geprägt ist und in denen sich die funktionellen Gruppen in einer durch die chemische Struktur der Matrize bestimmten räumlichen Anordnung befinden. Polymere solcher Art ließen sich zur Racemattrennung benutzen<sup>[2]</sup>.

Zur Untersuchung der Frage, ob die Asymmetrie der Mikrohohlräume nur auf eine asymmetrische Vernetzung des Polymeren oder auch auf chirale Bereiche in den linearen Ketten zurückzuführen ist, wählten wir das schon früher beschriebene



[\*] Prof. Dr. G. Wulff, Dr. K. Zabrocki, Dipl.-Chem. J. Hohn  
Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität  
Gerhard-Domagk-Straße 1, D-5300 Bonn 1

[\*\*] Zur Chiralität von Polyvinylverbindungen, 1. Mitteilung. Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

Monomer (1)<sup>[1, 3]</sup> mit D-Mannit als Matrize und copolymerisierten es diesmal ohne Zusatz eines weiteren Vernetzers mit Methacrylsäure-methylester (Molverhältnis 16:84) radikalisch in Benzol.

Nach Abspaltung der vernetzenden Matrize D-Mannit erhielten wir jetzt ein lösliches Copolymer aus *p*-Vinylphenylboronsäure und Methacrylsäure-methylester mit einem Verhältnis der Monomerbausteine von 1:2 (mittleres Molekulargewicht  $M_r = 120\,000$ , membranosmometrisch). Das Copolymer weist eine optische Aktivität von  $[\alpha]_{365}^{20} = -29.4^\circ$  ( $\alpha = -0.123 \pm 0.002^\circ$ , Aceton/Wasser 9:1,  $c = 0.42$ ) auf [Monomer (1):  $[\alpha]_{365}^{20} = +270^\circ$  (Chloroform)].

Um auszuschließen, daß durch Übertragungsreaktionen eingebauter oder nicht vollständig abgespalter D-Mannit die Ursache der optischen Aktivität ist, wurden die Experimente mit  $^{14}\text{C}$ -markiertem D-Mannit wiederholt. Dabei fanden wir, daß nur 0.2 % des insgesamt vorhandenen D-Mannits im Polymer zurückbleiben, womit eine nennenswerte Beeinflussung des Drehwertes ausgeschlossen werden kann. Außerdem zeigten Polymerlösungen bei Zusatz von D-Mannit eine Änderung der Drehrichtung zu positiven Werten, bis es aufgrund fortschreitender Vernetzung durch den Mannit zur Ausfällung des Polymers kommt.

Aus diesen Befunden schließen wir, daß unser Copolymer aus 1-substituierten Olefinen eine in der Hauptkette lokalisierte Chiralität durch asymmetrisch induzierte Polymerisation besitzt. Optisch aktive Polymere oder Copolymere von 1-substituierten Olefinen waren bisher unbekannt – ausgenommen solche mit Chiralitätszentren in den Seitenketten<sup>[4]</sup>. Nach Literaturangaben<sup>[4, 5]</sup> ist das Auftreten von optischer Aktivität bei Polyvinylverbindungen auch nicht zu erwarten, da zwar bei der Polymerisation eines 1-substituierten Oleins mit jedem Schritt aus einem prochiralen ein chirales Zentrum entsteht, jedoch in ataktischen Polymeren *R*- und *S*-Konfiguration unregelmäßig, in syndiotaktischen regelmäßig abwechselnd. Ketten dieser Art könnten zwar chiral sein, jedoch wird die optische Aktivität intramolekular kompensiert und ist deshalb nicht messbar. Isotaktische Polymere (2)<sup>[6]</sup> können mit einer *R*- oder mit einer *S*-Konfiguration beginnen, wodurch zwei enantiomorphe Ketten gebildet werden. Ist jedoch die Verschiedenheit der Endgruppen zu vernachlässigen ( $\text{R}-\text{CH}_2-\cong-\text{R}'$ ), was bei größerer Kettenlänge immer zutrifft, so besitzt das Molekül eine Symmetrieebene (*meso*-Form) und zeigt keine optische Aktivität<sup>[4]</sup>.

Für Polymere mit 1,2-disubstituierten Segmenten, die z. B. aus cyclischen Oleinen wie Maleinsäureanhydrid erhältlich sind, ist hingegen das Auftreten von Chiralität in der Hauptkette unter bestimmten Bedingungen zu erwarten<sup>[5a]</sup>, und es wurden so auch bereits vielfach optisch aktive Polymere durch asymmetrische Induktion erhalten<sup>[4]</sup>.

Wir möchten hier Überlegungen zur Diskussion stellen, wie auch optisch aktive Polyvinyl- oder -vinylenverbindungen mit Chiralität in der Hauptkette auftreten können, wodurch sich die von uns beobachtete optische Aktivität erklären ließe.

Eine Möglichkeit besteht in der Kopf-Kopf-Polymerisation der Monomere, durch die wie bei 1,2-disubstituierten Monomeren 1,2-disubstituierte chirale Segmente gebildet werden können (3). Für die von uns verwendeten Monomere ist jedoch eine solche Polymerisationsweise auszuschließen.

Chiralität in der Hauptkette wäre auch möglich, wenn in einer isotaktischen Polymerkette nahe der Kettenmitte die Substituenten bezogen auf die Fischerprojektion auf die andere Seite der Hauptkette wechseln (4). Da jeder Kettenende für sich eine streng isotaktische Struktur hat, schlagen wir für diese Art der Anordnung die Bezeichnung „*invers-biblock-isotaktisch*“ vor. Es sei darauf hingewiesen, daß in einer „*invers-biblock-isotaktischen*“ Kette die Konfiguration aller asymmetri-