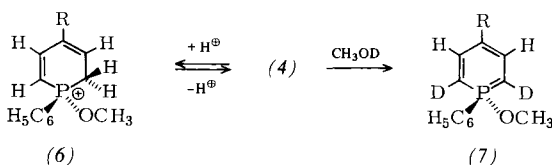


phorane mit einer durch die Ylid-Mesomerie bedingten hohen π -Elektronendichte in 2-, 4- und 6-Stellung vorliegen.

Durch starke Mineralsäuren werden die λ^5 -Phosphorine (4) ausschließlich an C-2 zu (6) protoniert^[8].



Die Nucleophilie der 2- und 6-Stellung in (4) wird durch den raschen, unkatalysierten H/D-Austausch von H^2 , H^6 in CH_3OD 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]

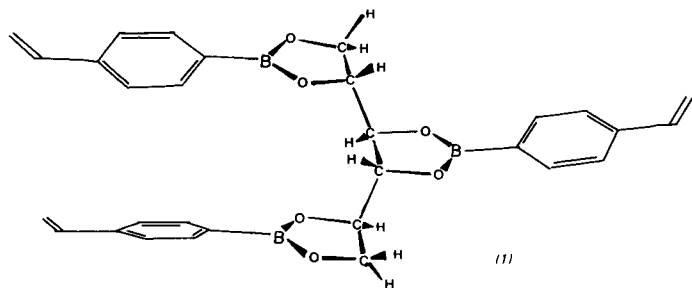
- [1] G. Märkl, R. Liebl, *Angew. Chem.* 89, 670 (1977); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 16, 637 (1977).
- [2] G. Märkl, H. Baier, R. Liebl, *Synthesis* 1977, 842.
- [3] S. B. Hartley, W. S. Holmes, J. K. Jacques, M. F. Mole, J. C. McCoubrey, *Q. Rev. Chem. Soc.* 17, 204 (1963).
- [4] L. H. Long, J. F. Sackman, *Trans. Faraday Soc.* 52, 1201 (1956); C. T. Mortimer, P. W. Sellers, *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), $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$; OCH_3 : 3.77 (d), $J_{\text{PH}} = 13\text{ Hz}$; 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^[**]

Von Günter Wulff, Karl Zabrocki und Johann Hohn^[*]

Zur Herstellung von synthetischen Polymeren mit Hohlräumen, die funktionelle Gruppen in definierter Topologie enthalten^[1,2], 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^[2].

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)^[1,3] 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 $\bar{M}_n = 120\,000$, membranometrisch). Das Copolymer weist eine optische Aktivität von $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -29.4^\circ$ ($\alpha = -0.123 \pm 0.002^\circ$, Aceton/Wasser 9:1, $c = 0.42$) auf [Monomer (1): $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +270^\circ$ (Chloroform)].

Um auszuschließen, daß durch Übertragungsreaktionen eingebauter oder nicht vollständig abgespaltener D-Mannit die Ursache der optischen Aktivität ist, wurden die Experimente mit ^{14}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 Polymeren kommt.

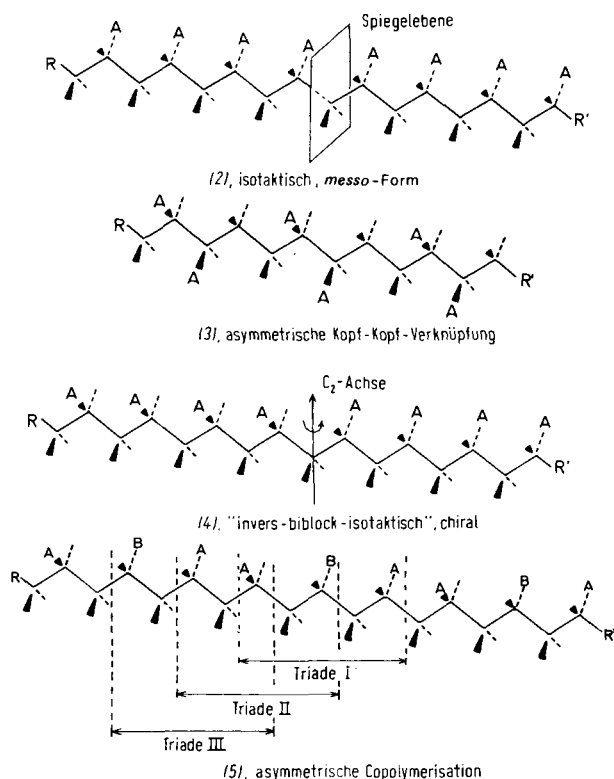
Aus diesen Befunden schließen wir, daß unser Copolymer aus 1-substituierten Olefinen eine in der Hauptkette lokalisierte Chiralität durch asymmetrisch induzierte Polymerisation besitzt. Optisch aktive Polymere oder Copolymere von 1-substituierten Olefinen waren bisher unbekannt – ausgenommen solche mit Chiralitätszentren in den Seitenketten^[4]. Nach Literaturangaben^[4,5] ist das Auftreten von optischer Aktivität bei Polyvinylverbindungen auch nicht zu erwarten, da zwar bei der Polymerisation eines 1-substituierten Olefins 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)^[6] 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^[4].

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

Wir möchten hier Überlegungen zur Diskussion stellen, wie auch optisch aktive Polyvinyl- oder -vinylidenverbindungen 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 Kettenteil 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-



schen C-Atome gleich bleibt, während sie in einer streng isotaktischen Kette in der Mitte von *R* nach *S* wechselt. Unter der Voraussetzung identischer Kettenenden besitzt (4) nur eine zweizählige Symmetrieachse und ist daher als Ganzes chiral.

Während die Überlegungen zur „invers-biblock-isotaktischen“ Struktur sowohl für Uni- als auch für Copolymere gelten, sollte es auch eine Art der Chiralität von Polymerketten geben, die nur bei Copolymeren auftreten kann. Ein Beispiel von mehreren möglichen repräsentiert (5). In diesem Copolymer sind die drei verschiedenen Triaden I, II und III asymmetrisch.

Es ist zu entscheiden, ob in unserem Falle die optische Aktivität auf einer „invers-biblock-isotaktischen“ Struktur oder auf einer asymmetrischen Copolymerisation beruht. Dabei ist zu berücksichtigen, daß Aktivität schon auftreten kann, wenn in den Ketten derartige Strukturen nur teilweise realisiert sind.

Bei „invers-biblock-isotaktischer“ Struktur müßte auch ein Unipolymer optisch aktiv sein, und wir versuchten deshalb, optisch aktive Poly(*p*-vinylphenylboronsäure) herzustellen. Dazu wurde (1) polymerisiert und der Mannit nachträglich abgespalten; alternativ wurden (1) und *p*-Vinylphenylboronsäure-glykolester copolymerisiert und Mannit sowie Glykol

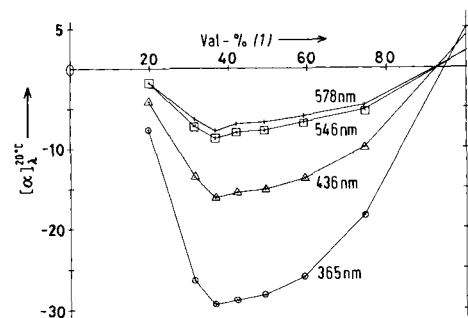


Abb. 1. Spezifische optische Drehung von Copolymeren aus Methacrylsäure-methylester und (1) nach Abspaltung von D-Mannit. Angegeben sind Val-% (1) ($1 \text{ val } (1) = \frac{1}{3} \text{ mol } (1)$) in der Polymerisationsmischung und die Drehung bei verschiedenen Wellenlängen.

abgespalten. Die so erhaltenen Polymere zeigten jedoch keine signifikante optische Aktivität. Weitere Hinweise ergaben die Copolymerisationen von Methacrylsäure-methylester mit verschiedenen Mengen (1). Der spezifische Drehwert dieser Copolymere nach Abspaltung des Mannits ist stark vom Molverhältnis der Comonomere abhängig (vgl. Abb. 1); das Maximum wird bei 16 Mol-% (1) (36 Val-% Boronsäuregruppen) erreicht. Das bedeutet, daß einer definierten Zusammensetzung der Copolymerisationsmischung die höchste asymmetrische Induktion entspricht. Auch mit Styrol als Comonomer von (1) erhielten wir nach Abspaltung von D-Mannit Copolymere mit negativem Drehwert.

Diese Ergebnisse machen eine asymmetrische Copolymerisation wahrscheinlich, die sich aus der Raumstruktur von (1) erklären läßt: Zwischen jeweils zwei *p*-Vinylphenylboronat-Resten in 1,2- und 5,6-Stellung des Mannits könnte ein Methylmethacrylat-Molekül stereo- und enantiospezifisch in die Kette eingebaut werden, wodurch asymmetrische Triaden wie in Formel (5), Triade I, entstehen.

Eingegangen am 16. Dezember 1977,
in geänderter Fassung am 3. März 1978 [Z 962a]
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

- [1] G. Wulff, A. Sarhan, K. Zabrocki, *Tetrahedron Lett.* 1973, 4329.
- [2] G. Wulff, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* 25, 239 (1977); G. Wulff, W. Vesper, R. Grobe-Einsler, A. Sarhan, *Makromol. Chem.* 178, 2799 (1977); G. Wulff, R. Grobe-Einsler, W. Vesper, A. Sarhan, *ibid.* 178, 2817 (1977).
- [3] Die angegebene Konfiguration und Konformation der Verbindung (1) stützt sich auf eine Röntgen-Strukturanalyse des D-Mannit-tris(1,2:3,4:5,6-phenylboronsäureesters): A. Gupta, A. Kirfel, G. Will, G. Wulff, *Acta Crystallogr.* B33, 637 (1977).
- [4] Übersicht: R. C. Schulz, E. Kaiser, *Adv. Polym. Sci.* 4, 236 (1965); M. Farina, G. Bressan, *Stereochem. Macromol.* 3, 181 (1968).
- [5] a) C. L. Arcus, *J. Chem. Soc.* 1955, 2801; b) G. Natta, P. Pino, G. Muzzanti, *Gazz. Chim. Ital.* 87, 528 (1957); c) C. Schuerch, *J. Polym. Sci.* 40, 533 (1959).
- [6] Die Oligomerketten in den Formeln (2)–(5) stehen schematisch für Hochpolymere.

Gezielte Kooperativität sowie Vereinzelung von Mercaptogruppen in synthetischen Polymeren^[1]

Von Günter Wulff und Ilona Schulze^[*]

Unter Verwendung von Matrizenmolekülen ist es gelungen, Polymere mit chiralen Hohlräumen herzustellen, die funktionelle Gruppen in definierter Anordnung enthalten^[2]. Die Fähigkeit solcher Polymere zur Racemattrennung dürfte von dem asymmetrischen Bau der Hohlräume^[3] und der Exaktheit der Anordnung der funktionellen Gruppen abhängen. Um nähere Informationen über den Einfluß der Stereochemie der funktionellen Gruppen auf die Spezifität zu bekommen, suchten wir nach einem Modellsystem, das nur auf den Abstand der funktionellen Gruppen empfindlich reagiert.

Zu diesem Zweck wurde Bis(*p*-vinylbenzyl)disulfid (1)^[4] unter verschiedenen Bedingungen mit Styrol und Divinylbenzol copolymerisiert. Bei der Polymerisation sollten die beiden Vinylgruppen des Disulfids (1) an verschiedenen Stellen einer wachsenden Kette oder in verschiedene Ketten eingebaut werden („discontinue word“-Anordnung^[2a]). Werden die Disulfidbrücken reduktiv in Mercaptogruppen übergeführt, so sollten diese in einem stark vernetzten Polymer in einer definierten Nachbarschaftsbeziehung zueinander verbleiben (vgl. Abb. 1). Da sich Mercaptogruppen selektiv zu Disulfiden reoxidieren lassen^[5], kann die Einhaltung dieser Nachbarschaft quantita-

[*] Prof. Dr. G. Wulff, Dr. I. Schulze
Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität
Gerhard-Domagk-Straße 1, D-5300 Bonn 1