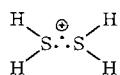
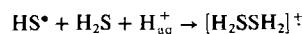


riger Lösung. (In Methanol werden HS^{\bullet} -Radikale durch Reaktion von H_2S mit $^{\bullet}\text{CH}_2\text{OH}$ -Radikalen gebildet).^[6b]



Unsere experimentellen Ergebnisse und die Analogie zu den aus Thioethern erhaltenen Radikalkationen $[\text{R}_2\text{SSR}_2]^{\pm}$ ermöglichen es nunmehr, die 370 nm-Absorption (Abb. 1a) dem komplexen Radikalkation $[\text{H}_2\text{SSH}_2]^{\pm}$ zuzuordnen, das wie folgt gebildet wird:



Die Stabilisierung der Dreielektronenstruktur in $[\text{H}_2\text{SSH}_2]^{\pm}$ wie auch in $[\text{R}_2\text{SSR}_2]^{\pm}$ kann dadurch erklärt werden, daß Ladungs- und Spin-Delokalisierung zu symmetrischen Resonanzstrukturen führen. Einen entsprechenden Grund nehmen wir auch für die relative Stabilität der Radikalanionen $[\text{HSSH}]^{\pm}$ und $[\text{RSSR}]^{\pm}$ an. Im übrigen sollte man erwarten, daß $[\text{HSSH}]^{\pm}$ durch Aufnahme von zwei Protonen in $[\text{H}_2\text{SSH}_2]^{\pm}$ umgewandelt werden kann. Dies ist in der Tat durch einen entsprechend pH-abhängigen Zerfall der Absorption von $[\text{HSSH}]^{\pm}$ angedeutet.

Die Möglichkeit eines asymmetrischen Radikals $[\text{H}_2\text{SSH}]^{\bullet}$, das durch HS^{\bullet} -Addition an H_2S entstehen könnte, schließen wir aus, da eine der Resonanzstrukturen dieser Spezies eine Ladungstrennung erforderte. Dies ist auch in Einklang damit, daß analoge $[\text{R}_2\text{SSR}]^{\bullet}$ -Radikale bisher nicht in Lösungen beobachtet wurden und lediglich in kristalliner Matrix bei tiefen Temperaturen (77 K) und durch Elektronen-ziehende Substituenten R genügend stabilisiert werden konnten^[8]. Die geringere Stabilität der asymmetrischen Radikale wird auch im MO-Bild verständlich. So ist zu erwarten, daß die Energieniveaupspaltung für $[\text{H}_2\text{SSH}]^{\bullet}$ geringer als für $[\text{H}_2\text{SSH}_2]^{\pm}$ sein sollte. Diese Vorstellung wird auch durch ESR-Daten von analogen $[\text{R}_2\text{SSR}]^{\bullet}$ -Radikalen gestützt, aus denen auf eine wesentlich schwächere Schwefel-Schwefel-Bindung in diesen Radikalen als in den symmetrischen $[\text{R}_2\text{SSR}_2]^{\pm}$ -Radikalkationen geschlossen werden kann^[8b].

Die optische Absorption der $[\text{R}_2\text{SSR}_2]^{\pm}$ -Radikalkationen ist einem $\sigma \rightarrow \sigma^*$ -Übergang zugeschrieben worden^[5], und eine entsprechende Zuordnung liegt auch für die Absorptionen von $[\text{RSSR}]^{\pm}$, $[\text{HSSH}]^{\pm}$ sowie $[\text{H}_2\text{SSH}_2]^{\pm}$ nahe. *Clark* hat dies in seiner theoretischen Arbeit über $[\text{H}_2\text{SSH}_2]^{\pm}$ im wesentlichen bestätigt^[3]. Er zeigte aber, daß das neu gebildete $a_g(\sigma)$ -Niveau mit dem $a_g(n^-)$ -Niveau der ungebundenen s-Elektronen der Schwefelatome in Wechselwirkung treten kann, was letztlich zu einer Aufspaltung in $a_g(\sigma - n^-)$ - und $a_g(\sigma + n^-)$ -Niveaus führt. Das optisch angeregte Elektron würde dann ein σ -Elektron mit mehr oder weniger nichtbindendem Charakter sein. Der von *Clark* mit der MP2/4-31G-Methode errechnete $\sigma \rightarrow \sigma^*$ -Übergang ($a_g(\sigma - n^-) \rightarrow b_n(\sigma^*)$) liegt bei 3.25 eV bzw. 380 nm und ist in ausgezeichneter Übereinstimmung mit unserem experimentellen Wert von 3.35 eV bzw. 370 nm. Der Extinktionskoeffizient von $[\text{H}_2\text{SSH}_2]^{\pm}$ wird aus unseren experimentellen Ergebnissen zu $\epsilon = 1600 \pm 300 \text{ mol}^{-1} \text{ L cm}^{-1}$ abgeschätzt.

Ein eingegangen am 11. Dezember 1980 [Z 806]

[1] H. Sakai, S. Yamabe, T. Yamabe, K. Fukui, H. Kato, Chem. Phys. Lett. 25, 541 (1974); A. Hinchcliffe, J. Mol. Struct. 55, 127 (1979); J. B. Collins, P. v. R. Schleyer, J. S. Binkley, J. A. Pople, J. Chem. Phys. 64, 5142 (1976).

[2] H. C. Allen, E. Plyler, J. Chem. Phys. 25, 1132 (1956); G. Duxbury, M. Harnani, J. Rostas, Proc. R. Soc. A 331, 109 (1972); D. D. Wagner, W. H. Evans, V. B. Barker, I. Halow, S. M. Bailey, R. H. Schuman, Natl. Bur. Stand. Tech. Note No. 270-3 (1968); H. Bock, G. Wagner, Angew. Chem. 84, 119 (1972); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 11, 150 (1972).

[3] T. Clark, J. Comput. Chem., im Druck.

[4] G. Meißner, A. Henglein, G. Beck, Z. Naturforsch. B 22, 13 (1967); B. C. Gilbert, D. K. C. Hodgeman, R. O. C. Norman, J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2 1973, 1748; M. C. R. Symons, ibid. 2 1974, 1618; M. Bonjafačić, H. Möckel, D. Bahnenmann, K.-D. Asmus, ibid. 2 1975, 657.

[5] K.-D. Asmus, Acc. Chem. Res. 12, 436 (1979).

[6] a) G. Meißner, A. Henglein, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 69, 3 (1965); b) W. Karmann, G. Meißner, A. Henglein, Z. Naturforsch. B 22, 273 (1967).

[7] In den sauren Lösungen waren oberhalb 10^{-2} mol/L H_2S schon vor der Bestrahlung unterschiedlich leichte Trübungen zu beobachten, die auf die Bildung von kolloidalem Schwefel zurückgeführt werden. Eine dadurch bedingte Beeinflussung der Pulsergebnisse war jedoch nicht erkennbar.

[8] a) D. J. Nelson, R. L. Peterson, M. C. R. Symons, J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2 1977, 2005; b) J. R. M. Giles, B. P. Roberts, ibid. 2 1980, 1497.

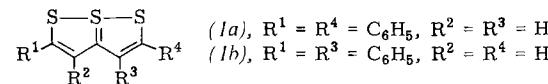
Katalytische Lithiierung von 1-Olefinen

Von Borislav Bogdanović und Bernd Wermeckes^[*]

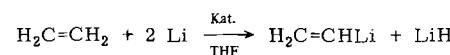
1967 beschrieben Skinner et al.^[1] die Reaktion von 1-Oleinen mit Lithium zu 1-Lithio-1-alkinen und Lithiumhydrid, wobei (*E*)-1-Lithio-1-alkene als Nebenprodukte entstanden. 1975 berichtete Rautenstrauch^[2], daß bei der Reaktion von Lithium mit Ethylen in Dimethoxymethan oder Tetrahydrofuran (THF) in Gegenwart von Biphenyl und Naphthalin geringe Mengen 1-Lithioethylen und 1,4-Dilithiobutan entstehen. Die direkte Lithiierung blieb bisher aber auf „acide“ Kohlenwasserstoffe, wie 1-Alkine^[3a], Triphenylmethan^[3b] oder Cyclopentadien^[3c, d], beschränkt.

Bei unseren Arbeiten über katalytische Eigenschaften der aus 1,6,6a λ^4 -Trithiapentalenen (*1*) oder verwandten Verbindungen und Alkalimetallen herstellbaren Polyalkalimetallkomplexe^[4a] fanden wir Katalysatoren für eine direkte Reaktion von 1-Oleinen mit Lithium zu Organolithiumverbindungen vom Vinyl- oder Allyltyp und Lithiumhydrid^[4b].

Zur katalytischen Lithiierung wurden die 1-Olefine in THF bei 0°C in Gegenwart einer katalytischen Menge eines 1,6,6a λ^4 -Trithiapentalens (oder einer verwandten Verbindung) und eines Metallsalzes mit Lithiumsand umgesetzt^[5]. Als besonders wirksame Katalysatoren erwiesen sich die Kombinationen aus 2,5^[6] oder 2,4-Diphenyl-1,6,6a λ^4 -trithiapentalen^[6b] [(*1a*) bzw. (*1b*)], wasserfreiem Zink- oder Eisen(III)-chlorid und Lithium.



Bei der Lithiierung von Ethylen mit dem Katalysator aus (*1a*), ZnCl_2 und Lithium erhält man in einer Ausbeute von 70–75% Vinyllithium, daneben Lithiumhydrid sowie geringe Mengen (2–3%) von 1,ω-Dilithioalkanen^[2]. Der Zeitverlauf dieser Lithiierung ist in Abb. 1 dargestellt.



[*] Prof. Dr. B. Bogdanović, Dr. B. Wermeckes
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung
Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-4330 Mülheim-Ruhr 1

Nach beendeter Reaktion kann $\text{H}_2\text{C}=\text{CHLi}$ vom ausgeschiedenen LiH getrennt und als $\text{C}_2\text{H}_3\text{Li}\cdot\text{THF}$ kristallin isoliert werden.

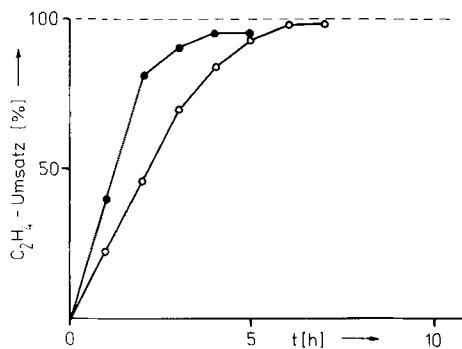
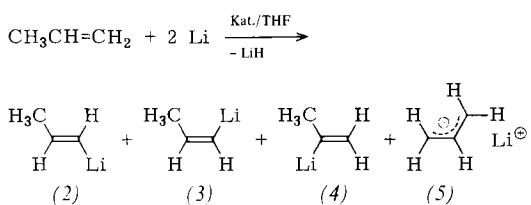
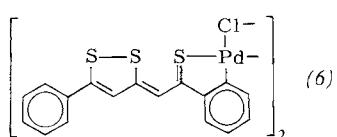


Abb. 1. Zeitverlauf der Lithiierung von Ethylen bei 0°C/1 bar in THF;
 (—●—) Li:(Ia):ZnCl₂ = 100:1:2, [Ia] = 0.04 mol/L; (—○—)
 Li:(Ia):ZnCl₂ = 200:1:2, [Ia] = 0.02 mol/L.

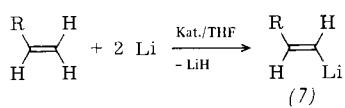
Bei der Umsetzung von Propen entstehen die vier isomeren C_3H_5Li -Verbindungen (2)–(5) neben LiH. Bei Verwendung des Katalysators aus (1a), $ZnCl_2$ und Li erhält man die C_3H_5Li -Verbindungen in einer Gesamtausbeute von 75–85%. (E)-Propenyllithium (2) ist zu 85–90% im Gemisch vorhanden; es kann durch zweimalige Umkristallisation aus THF/Pentan (1 : 1) auf 98.5% angereichert werden.



Werden Kombinationen aus (1a) oder (1b), Palladium(II)- oder Platin(II)-chlorid und Lithium als Katalysatoren verwendet, so entsteht überwiegend (5). Die höchste Selektivität für (5) (80–90%) wurde bisher mit dem aus (1a) und PdCl_2 herstellbaren Komplex (6)¹⁷ als Katalysator erreicht.

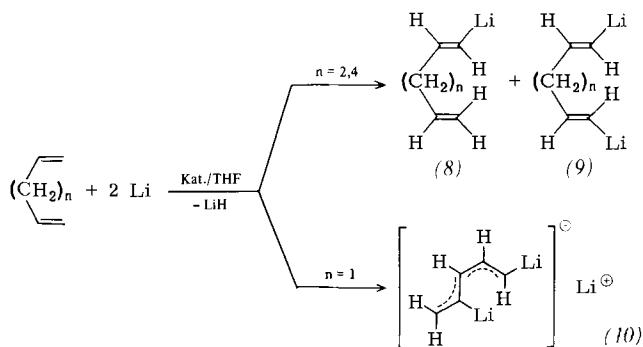


Analog zu Propen lassen sich höhere 1-Olefine mit dem Katalysator aus (1a), $ZnCl_2$ und Lithium zu (*E*)-1-Lithio-1-alkenen umsetzen, wobei die Selektivität im Vergleich zu Propen höher liegt. So ließen sich 1-Buten, 1-Hexen und 1-Octen mit Selektivitäten von 90–95, 95 bzw. 94–97% zu den Produkten (7) katalytisch lithiieren.



R = $(CH_2)_nCH_3$; n = 1, 3, 5

1,ω-Diene (1,5-Hexadien und 1,7-Octadien) reagieren mit Li und den gleichen Katalysatoren zu einem Gemisch aus (*E*)-1-Lithio-1,ω-alkadienen (8) und (*E,E*)-1,ω-Dilithio-1,ω-alkadienen (9). Die katalytische Lithiierung von 1,4-Pentadien führt dagegen zu einer kristallinen Trilithiumverbindung $C_5H_5Li_3$, der nach 1H - und ^{13}C -NMR-Daten sowie nach den Ergebnissen aus Silylierungsexperimenten die Konstitution (10)^[8] zukommt; die Verbindungen (8) bis (10) sind neu. Isobuten und (*Z*)-2-Buten ließen sich unter analogen Bedingungen ($0^\circ C$, THF) und mit den bisher verwendeten Katalysatoren nicht lithiieren.



Organolithiumverbindungen vom Vinyl- oder Allyltyp werden in zunehmendem Maße als Reagentien in organischen Synthesen benutzt^[9]. Die (*E*)-1-Lithio-1-olefine (2) und (7) wurden bisher aus (*E*)-1-Halogen-1-alkenen durch Reaktion mit Lithium^[10a-n], *n*-Butyllithium^[10g] oder *tert*-Butyllithium^[10h-k] synthetisiert^[11]. (*E*)-1-Halogen-1-alkene sind ihrerseits durch Hydroaluminierung oder Hydroborierung von 1-Alkinen oder von ihren 1-Trimethylsilyl-Derivaten und anschließende Reaktion mit Halogenen^[10e, 10k, 12] oder nach anderen Methoden^[10h, k] erhältlich.

Die katalytische Lithiierung eröffnet einen ersten direkten Zugang zu (*E*)-1-Lithio-1-olefinen und damit auch zu (*E*)-1,2-disubstituierten Olefinen und Derivaten davon^[10k].

Arbeitsvorschrift^[13]

Alle Reaktionen wurden unter Argon durchgeführt.

C₂H₃Li: Eine Lösung von 0.34 g (1.1 mmol) (*1a*) und 0.30 g (2.2 mmol) ZnCl₂ (wasserfrei) in 50 mL wasserfreiem THF wird bei 0°C mit Ethylen (1 bar) gesättigt; dazu werden unter einer Ethylenatmosphäre unter Rühren 1.45 g (0.21 mol) Lithiumsand gegeben. Nach 10–15 min beginnt die Ethylenaufnahme, die mit einer Gasbürette gemessen wird. Bis zur Beendigung der Reaktion werden bei 0°C innerhalb von 6 h 2.28 L Ethylen (1 bar, 20°C) aufgenommen (Abb. 1). Die Suspension wird filtriert, und LiH wird mit THF nachgewaschen. Die Hydrolyse eines aliquoten Teils des Filtrates und die massenspektroskopische (MS) Analyse des dabei freigewordenen Ethylen ergibt eine C₂H₃Li-Ausbeute von 75% (bezogen auf Li). Die THF-Lösung wird unter verminderterem Druck eingedampft, der Rückstand mit Ether/Pentan (1:1) aufgenommen und der Katalysator (violetter Niederschlag) abfiltriert. Das Filtrat wird erneut eingedampft und der Rückstand 2- bis 3mal aus THF/Pentan (1:1) umkristallisiert (Kristallisation jeweils bei –78°C). Nach dem Trocknen (0.2 Torr) erhält man C₂H₃Li·THF als farblose Kristalle^[14].

C₃H₅Li: Die Lithiierung von Propen wird analog der von Ethylen durchgeführt. Das Reaktionsgemisch [2.20 g (7.0 mmol) (*1a*), 1.93 g (14.2 mmol) ZnCl₂, C₃H₆ (1 bar)]

und 4.89 g (0.70 mol) Lithiumsand in 150 mL THF] nimmt innerhalb von 14 h 6.7 L C₃H₆ (1 bar, 20°C) auf. Das Reaktionsgemisch wird filtriert. Die Gesamtausbeute an C₃H₅Li-Verbindungen (entsprechend ihrer Hydrolyse zu Propen) beträgt 75% (bezogen auf Li). Die Umsetzung eines Teils der Lösung mit Trimethylchlorsilan und die gaschromatographische (GC) Analyse der entstandenen Silylierungsprodukte^[10c, 15] ergibt folgende Zusammensetzung der C₃H₅Li-Verbindungen (in %): 89.8 (2), 0.5 (3), 1.9 (4), 7.8 (5). C₃H₅Li·THF wird kristallin – wie für C₂H₅Li·THF beschrieben – isoliert. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus THF/Pentan (1:1) erhält man C₃H₅Li·THF mit 98.5% (2) (Rest: 0.1% (3), 1.4% (4))^[16].

C₈H₁₅Li: Zu einer Lösung von 11.55 g (103 mmol) 1-Octen, 0.32 g (1.0 mmol) (1a) und 0.28 g (2.0 mmol) ZnCl₂ (wasserfrei) in 100 mL THF werden bei 0°C und unter Röhren 1.73 g (249 mmol) Lithiumsand gegeben. Es wird 24 h bei 0°C gerührt. Die dunkelviolette Suspension wird bei Raumtemperatur filtriert und das Filtrat bei 0.2 Torr bis zur Trockne eingedampft; im Destillat findet man gaschromatographisch neben THF 3.56 g 1-Octen (30.8% des eingesetzten Materials). Der Rückstand wird in Ether gelöst und die Lösung nach Zugabe von Trimethylchlorsilan (im Überschuss) 12 h gerührt. Es wird mit Wasser ausgeschüttelt, neutral gewaschen, mit CaCl₂ getrocknet und der Ether abdestilliert. Die anschließende Destillation unter vermindertem Druck liefert unter anderem 13.97 g einer Fraktion (K_p = 35–43°C/0.2 Torr), die nach GC- oder GC-MS-Analyse zu 74.8, 1.9, 0.8, 0.4 und 0.4% aus isomeren Trimethylsilyloctenen besteht (Rest Hexamethyldisiloxan). Die Hauptkomponente ist (E)-1-Trimethylsilyl-1-octen. Die Gesamtausbeute an C₈H₁₅Li-Verbindungen beträgt 83.2% (bezogen auf umgesetztes 1-Octen), wobei eine Selektivität der Lithiierung in (E)-1-Stellung von 95.5% erzielt wird.

Eingegangen am 23. Dezember 1980 [Z 794]

- [1] D. L. Skinner, D. J. Peterson, T. J. Logan, *J. Org. Chem.* **32**, 105 (1967).
- [2] a) V. Rautenstrauch, *Angew. Chem.* **87**, 254 (1975); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **14**, 259 (1975); b) Schweiz. Pat. 585760 (20. 5. 1974); *Chem. Abstr.* **87**, 135878 (1977).
- [3] a) H. Ogura, H. Takahashi, *Synth. Commun.* **3**, 135 (1973); b) H. Gilman, B. J. Gaj, *J. Org. Chem.* **28**, 1725 (1963); c) K. Hafner, H. Kaiser, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **618**, 140 (1958); d) H. Gilman, R. D. Gorsich, *J. Org. Chem.* **23**, 550 (1958).
- [4] a) B. Bogdanović, DOS 2722221 (1978), Studiengesellschaft Kohle; *Chem. Abstr.* **91**, 39135 (1979); b) B. Bogdanović, DOS 2908928 (1980), Studiengesellschaft Kohle.
- [5] 1,6,6a^{2,4}-Trithiapentalene und 1,2-Dithiol-3-thion-Derivate bilden mit einigen Schwermetallsalzen (FeCl₃, CuCl₂, CuCl) 1:2-Addukte, die anstelle der Gemische beider Komponenten zur Herstellung der Katalysatoren verwendet werden können.
- [6] a) G. Traverso, *Ann. Chim. (Rome)* **44**, 1018 (1954); b) E. Klingsberg, *J. Am. Chem. Soc.* **85**, 3244 (1963).
- [7] B. Bogdanović, C. Krüger, P. Locatelli, *Angew. Chem.* **91**, 745 (1979); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **18**, 684 (1979).
- [8] B. Wermeckes, Dissertation, Universität Bochum 1979.
- [9] Nachr. Chem. Tech. Lab. **28**, 78 (1980), zit. Lit.
- [10] a) D. Y. Curtin, J. W. Crump, *J. Am. Chem. Soc.* **80**, 1022 (1958); b) N. L. Allinger, R. B. Hermann, *J. Org. Chem.* **26**, 1040 (1961); c) D. Seyerth, L. G. Vaughan, *J. Am. Chem. Soc.* **86**, 883 (1964); d) G. M. Whitesides, C. P. Casey, J. K. Krieger, *ibid.* **93**, 1379 (1971); e) J. W. Patterson Jr., J. H. Fried, *J. Org. Chem.* **39**, 2506 (1974); f) C. J. Sih, R. G. Salomon, P. Price, R. Sood, G. Peruzzotti, *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 857 (1975); g) A. F. Kluge, K. G. Untch, J. H. Fried, *ibid.* **94**, 7827 (1972); h) E. J. Corey, D. J. Beames, *ibid.* **94**, 7210 (1972); i) E. J. Corey, H. S. Sachdev, *ibid.* **95**, 8483 (1973); j) C. J. Sih, J. B. Heather, R. Sood, P. Price, G. Peruzzotti, L. F. Hsu Lee, S. S. Lee, *ibid.* **97**, 865 (1975); k) H. Neumann, D. Seebach, *Chem. Ber.* **111**, 2785 (1978), zit. Lit.
- [11] Ein Weg zu (E)-1-Lithio-1-alkenen unter Umgehung der (E)-1-Halogen-1-alkene ist die von E. J. Corey und R. H. Wollenberg (*J. Org. Chem.* **40**, 2265 (1975)) beschriebene Reaktion von (E)-1-Tri-n-butylstannyl-1-alkenen mit n-Butyllithium.

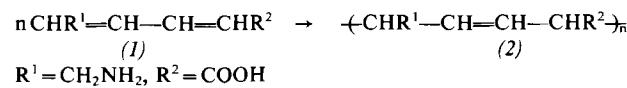
- [12] a) G. Zweifel, C. C. Whitney, *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 2753 (1967); b) H. C. Brown, D. H. Bowman, S. Misumi, M. K. Unni, *ibid.* **89**, 4531 (1967); c) H. C. Brown, T. Hamaoka, N. Ravindran, *ibid.* **95**, 5786 (1973); d) R. B. Miller, T. Reichenbach, *Tetrahedron Lett.* **1974**, 543.
- [13] Frau Chem.-Tech. A. Marjanović danken wir für die Ausarbeitung der Arbeitsvorschriften.
- [14] 3/4 des in Lösung vorhandenen Vinylolithiums konnten auf diese Weise als C₂H₃Li·C₄H₈O isoliert werden; die Hydrolyse lieferte 94% der berechneten Menge Ethylen.
- [15] D. Seyerth, L. G. Vaughan, *J. Organomet. Chem.* **1**, 138 (1963).
- [16] Ca. 70% des in Lösung vorhandenen (2) konnten als C₃H₅Li·C₄H₈O isoliert werden.

Synthese eines neuen amphoteren Polyelektrolyten durch Polymerisation von 6-Amino-2,4-hexadiensäure in Schichtperowskiten^{**}

Von Bernd Tieke und Gerhard Wegner[†]

Alkylammoniumverbindungen können, über Wasserstoffbrücken gebunden, in anorganische Matrizen eingebaut werden. Am bekanntesten sind Einlagerungen in Silicatschichten^[1] und Bildung von Komplexkristallen mit Übergangsmetallhalogeniden MX₂, sogenannten Schichtperowskiten der Formel (C_nH_{2n+1}—NH₃)₂MX₄^[2]. Über magnetische Eigenschaften sowie Phasenumwandlungen dieser Schichtperowskite liegen zahlreiche Untersuchungen vor^[3]. Ihre Eignung als Matrize für organische Festkörperreaktionen wurde bisher nicht geprüft.

Ausgangspunkt unserer Untersuchungen war die Beobachtung, daß ω -Aminosäuren ebenso wie *n*-Alkylamine in „Schichtperowskiten“ kristallisieren können. 6-Amino-2,4-hexadiensäure (1) bildet Komplexkristalle mit mehreren Übergangsmetallhalogeniden MX₂ (CdCl₂, CdBr₂, MnCl₂, FeCl₂ und CuCl₂). Unter UV- ($\lambda = 254$ nm) und ⁶⁰Co- γ -Bestrahlung tritt nur bei den Komplexen mit CdCl₂, MnCl₂ und FeCl₂ eine Festkörperreaktion unter Bildung eines 1,4-disubstituierten *trans*-Polybutadiens der Struktur (2) ein. Der Umsatz beträgt nach einer γ -Dosis von 30 Mrad über 90%. In den anderen Komplexen findet keine Polymerisation statt. Von 1,4-disubstituierten Dienen ist diese nach dem Mechanismus einer 1,4-Addition ablaufende Polymerisation bisher weder in kristallinem Zustand noch in Einschlüsseverbindungen bekannt^[4].



Das 22.6 MHz-¹³C-NMR-Spektrum von mit 30 Mrad bestrahlten und in 1 N KOD-Lösung gelösten Kristallen zeigt außer den Signalen des nicht umgesetzten Monomers nur die des 1,4-Addukts: COO⁻ ($\delta = 184.2$), isolierte *trans*-C=C ($\delta = 135.4/134.2$) und drei Signale im Bereich der aliphatischen C-Atome ($\delta = 59.2/49.8/45.2$), die den beiden entstehenden asymmetrischen C-Atomen und der CH₂NH₂-Gruppe zuzuordnen sind.

Unter der Annahme, daß die Signale der asymmetrischen C-Atome jeweils nur einem Chiralitätszentrum zuzuordnen sind und unter Berücksichtigung der Entstehungsweise des Polymers im kristallinen Zustand wird auf eine *erythro*-diisotaktische Anordnung der Substituenten geschlossen. Das Polymer liegt als Racemat vor.

[*] Prof. Dr. G. Wegner[†], B. Tieke
Institut für Makromolekulare Chemie der Universität
Stefan-Meier-Straße 31, D-7800 Freiburg

[†] Korrespondenzautor.

[**] Diese Arbeit wurde durch die Stiftung Volkswagenwerk (Projekt „Physik und Chemie unkonventioneller Materialien“) unterstützt. Dr. H. Arend, ETH Zürich, sei für anregende Diskussionen gedankt.