

Tabelle 2. Zusammensetzung von mehreren, mit 1 hergestellten Polypropylenen (siehe Tabelle 1).

M_n	M_w	M_w/M_n	atakt. [a]	Isotaktizitäts- Anteil [%] [b]	Viskositäts- Index [%] [c]	zahl [cm ³ /g] [d]
280 000	305 000	2.6	0.25	91	242	
130 000	144 000	2.4	0.2	88.1	132	
55 000	62 000	2.0	0.7	87.3	110	
41 000	45 000	1.9	1.0	86.0	76	

[a] GPC-Messungen bei 135°C in Trichlorbenzol. [b] In gesättigten Kohlenwasserstoffen ($K_p = 130^\circ\text{C}$) löslicher Anteil nach Kloos et al. [9]. [c] IR-spektroskopisch nach Luongo [10]. [d] Bei 135°C in Decalin.

erzeugten Produkte Werte von 1.9 bis 2.6. Der in Kohlenwasserstoffen lösliche Anteil liegt bei allen Proben höchstens bei 1%. Der IR-spektroskopisch bestimmte Isotaktizitätsindex ist mit 86 bis 91% ebenfalls sehr hoch. Die Kristallinität des hoch isotaktischen Polypropylens wird von der Einheitlichkeit der Stereochemie der Polymerisation geprägt. Die hochauflösende ^{13}C -NMR-Spektroskopie gibt Einblick in den Aufbau der Sequenzen in der Polymerkette. Für die isotaktischen Sequenzen (mm-Triaden) ergeben sich Werte von 95.9%, für die heterotaktischen (mr-Triaden) Werte von 3.2% und für die syndiotaktischen (rr-Triaden) Werte von 0.9%. Auffällig ist der sehr geringe Anteil an rr- im Vergleich zu den mr-Triaden. Bei handelsüblichem Polypropylen hat das Verhältnis mr/rr die Größenordnung 1, und rr ist um den Faktor 5 größer.

Mit diesem homogenen Ziegler-Natta-Katalysator werden also Propenmoleküle hochgradig stereospezifisch inseriert. Fehler beim Einbau bleiben singulär, was durch die hohe Isotaxie von 97.5% und eine mittlere Länge der isotaktischen Sequenzen von über 60 Monomereinheiten bestätigt wird.

Auch 1-Buten lässt sich mit dem Katalysator aus dem Zirconocen 1 und Methylaluminoxan mit hohen Aktivitäten polymerisieren (vgl. Tabelle 1). So beträgt die Polymerisationsaktivität bei 20°C in der Stunde noch 2640 kg Polybuten pro mol Zr. Obwohl die Polymerate mittlere Molekulargewichte von 150 000 oder 50 000 haben, sind sie in Toluol löslich. Die Konsistenz ist wachsartig bis kristallin, nicht aber klar und viskos wie bei ataktischem Polybuten, das mit Bis(cyclopentadienyl)zirconium-Verbindungen gewonnen und ^{13}C -NMR-spektroskopisch vermessen wurde.

Mit 1 und Methylaluminoxan kann somit sowohl ungewöhnlich hoch isotaktisches Polypropylen als auch isotaktisches Polybuten hergestellt werden; die Aktivität des Katalysators ist hoch. Die enge Molekulargewichtsverteilung, ein zusätzlicher Effekt, dürfte verarbeitungstechnisch von großem Interesse sein.

Arbeitsvorschrift

1: In einen Dreihalskolben werden bei -196°C unter Röhren 60 mL Tetrahydrofuran (THF) einkondensiert und mit 4.9 g (21 mmol) ZrCl_4 versetzt. Unter N_2 -Schutz werden dazu bei Raumtemperatur 21 mmol des Dilithiumsalzes von Bis(1-indenyl)ethan in 50 mL THF getropft. Nach 2 h Röhren wird Chlorwasserstoff eingeleitet und sofort danach der Überschuss im Vakuum entfernt. Die Mischung wird dann mit 20 mL Diethylether und 10 mL Petroläther versetzt. Das hellgelbe, kristalline Produkt wird nacheinander mit 4 N Salzsäure, Ethanol und Diethylether gewaschen und im Vakuum getrocknet; Ausbeute 3.1 g (*R,S*)-[1,1'-Ethylenebis(indenyl)]zirconiumdichlorid. 1 g dieser Substanz wird entsprechend der Vorschrift [4] für die analoge Titanverbindung 30 min unter Zugabe von 75 mg PtO_2 und 25 mL CH_2Cl_2 bei 100 bar H_2 hydriert; Ausbeute 650 mg 1 (charakterisiert durch Röntgen-Strukturanalyse [5]).

Polymerisation von Propen: In einem 1-L-Glasautoklaven mit Thermostat und Magnetrührer werden nach Ausheizen und Spülen mit Ar 330 mL Toluol vorgelegt, in die 320 mg (5.6 mmol Al) Methylaluminoxan und $3.3 \cdot 10^{-6}$ mol

1 in 1 mL Toluol gegeben werden. Nach 20 min Alterungszeit werden 70 mL gereinigtes Propen einkondensiert, und der Inhalt wird auf 20°C thermostasiert. Wenig später fällt weißes Polypropylen aus. Nach 120 min setzt man Ethanol zu, filtriert, wäscht mit verdünnter HCl und trocknet im Vakuum; Ausbeute 31.3 g isotaktisches Polypropylen. Im toluolischen Filtrat bleibt nach Abziehen des Lösungsmittels ein Rückstand von 0.3 g Polypropylen.

Eingegangen am 15. Januar,
in veränderter Fassung am 13. März 1985 [Z 1135]

- [1] H. Sinn, W. Kaminsky, *Adv. Organomet. Chem.* 18 (1980) 99.
- [2] W. Kaminsky, M. Miri, H. Sinn, R. Woldt, *Makromol. Chem. Rapid Commun.* 4 (1983) 417.
- [3] J. A. Ewen, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 6355.
- [4] F. R. W. P. Wild, L. Zsolnai, G. Huttner, H. H. Bräntzinger, *J. Organomet. Chem.* 232 (1982) 233.
- [5] F. R. W. P. Wild, M. Wasuacionek, G. Huttner, H. H. Bräntzinger, *J. Organomet. Chem.*, im Druck.
- [6] P. Pino, R. Mühlaupt, *Angew. Chem.* 92 (1980) 869; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 857.
- [7] H. Sinn, W. Kaminsky, H.-J. Vollmer, R. Woldt, *Angew. Chem.* 92 (1980) 396; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 390.
- [8] W. Kaminsky, *Naturwissenschaften* 71 (1984) 93.
- [9] F. Kloos, H. G. Lengerling, *IUPAC Macro Florence, Reprints* 2 (1980) 479.
- [10] J. P. Luongo, *J. Polym. Sci.* 42 (1960) 139.

Katalysierte Acetal-Reduktion mit $>\text{BH}$ -Boranen – 1-O-Alkyl(aryl)aldditole, Anhydroaldditole und 1-O-Alditylaldditole aus O-Glycopyranosiden**

Von Roland Köster*, Soledad Penadés-Ullate und Wilhelm Volker Dahlhoff

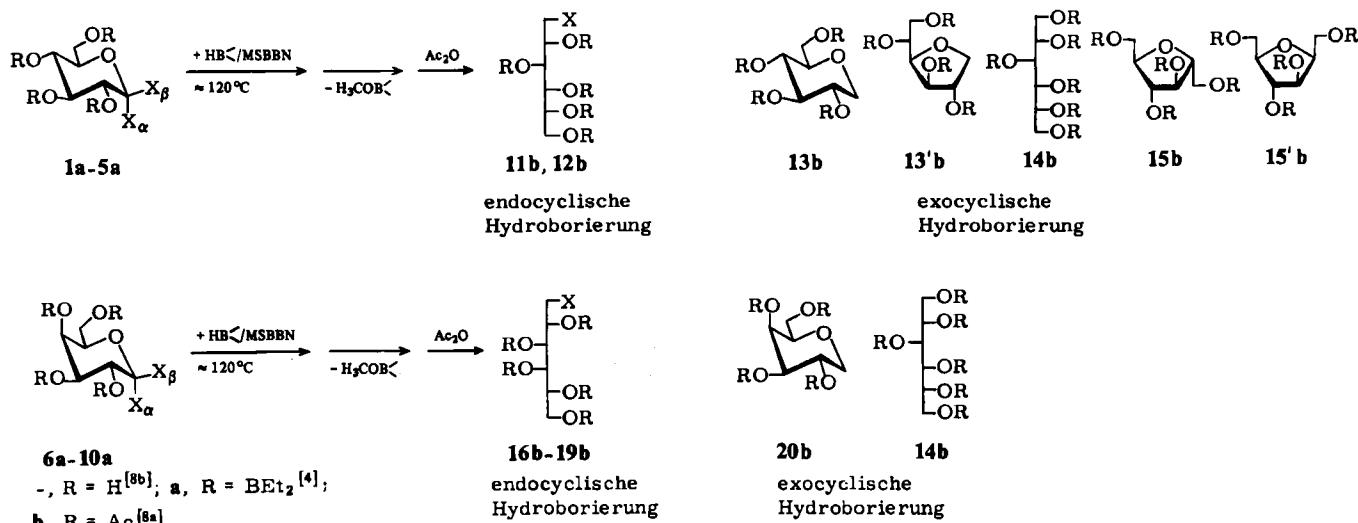
Acetale sind im Gegensatz zu Halbacetalen gegenüber $>\text{BH}$ -Boranen und $\geq\text{BH}$ -Boraten bis $\geq 130^\circ\text{C}$ völlig stabil. Bei Untersuchungen über analytische Anwendungen von Organobor-Reagentien fanden wir, daß sich offenkettige und cyclische *O,O*-Acetale mit aliphatisch substituierten $>\text{BH}$ -Boranen in Gegenwart bestimmter Elektrophile, z. B. Ether-Trifluorboranen oder Alkan- oder Arensulfonyloxy(diorgano)boranen, quantitativ reduzieren lassen^[1]. Wir berichten hier über die Herstellung offenkettiger und cyclischer Polyhydroxyether aus *O*-Gluco- und *O*-Galactopyranosiden^[2] mit Alkyldiboranen(6) in Gegenwart des Aktivators 9-Methansulfonyloxy-9-borabicyclo[3.3.1]nonan (MSBBN)^[3]. Außer 1-O-Methylaldditolen, 1-O-Phenylgalactitol und mehreren Anhydroaldditolen kann man jetzt erstmals auch 1-O-Alditylaldditole aus Disacchariden präparativ gewinnen.

Die Per-*O*-diethylboryl-Derivate 1a bis 10a^[4] der *O*-Glycopyranoside 1 bis 10 (vgl. Schema 1 und Tabelle 1) eignen sich besonders gut zur Reduktion mit Alkyldiboranen(6) (Alkyl = Ethyl, Propyl)^[5a] in Gegenwart von MSBBN^[3] $\geq 100^\circ\text{C}$. Unter Hydroborierung der endocyclischen acetalischen C–O-Bindung erhält man offenkettige, *O*-ethylbor-geschützte^[5b] Polyhydroxyether, z. B. 11a, 12a und 16a bis 19a^[6]. Die Hydroborierung der exocyclischen acetalischen C–O-Bindung führt zu cyclischen *O*-ethylbor-geschützten Polyhydroxyethern, z. B. 13a und 20a. *O*-Diethylboryl- und die daraus in Gegenwart von Ethyldiboranen(6) entstehenden *O,O'*-Ethylborandiyl-Schutzgruppen lassen sich leicht mit Methanol/Glycol entfernen^[7].

* Prof. Dr. R. Köster, Dr. S. Penadés-Ullate [†], Dr. W. V. Dahlhoff
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung
Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-4330 Mülheim a. d. Ruhr

[†] Neue Adresse: Instituto de Química Orgánica General C.S.I.C.
Juan de la Cierva 3, Madrid-6 (Spanien)

[**] Borverbindungen, 66. Mitteilung. – 65. Mitteilung: R. Köster, G. Seidel, B. Wrackmeyer, *Angew. Chem.* 97 (1985) 317; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 326.



Schema 1. Katalytische Hydroborierung von per-O-diethylboryl-substituierten α - und β -Glucopyranosiden **1a-5a** und -Galactopyranosiden **6a-10a** (siehe Tabelle 1).

Tabelle 1. Produkte **11b-20b** der katalytischen Hydroborierung nach Entborylierung und anschließender Acetylierung der Pyranoside **1a-10a** (siehe Schema 1) [a, b]. Produkte: Per-O-acetylierter 1-O-Methyl-D-glucitol **11b** und 1-O-(4-D-Glucityl)-D-glucitol **12b**; per-O-acetylierter 1,5-Anhydro-D-glucitol **13b**, 1,4-Anhydro-D-glucitol **13'b**, D-Glucitol **14b**, 2,5-Anhydro-D-mannitol **15b** und 2,5-Anhydro-D-glucitol **15'b**; per-O-acetylierter 1-O-Methyl-D-galactitol **16b**, 1-O-Phenyl-D-galactitol **17b**, 1-O-(4-D-Glucityl)-D-galactitol **18b**, 1-O-(D-Glucityl)-D-galactitol **18'b** und 1-O-(6-D-Glucityl)-D-galactitol **19b**; per-O-acetylierter 1,5-Anhydro-D-galactitol **20b**.

Per-O-(diethylboryl)-D-glucopyranosid	X _a	X _b	X	Fp [°C]	[α] _D ²⁰ (c, CHCl ₃)	Ausb. [%]	Ausb. [%]				
							13b	13'b	14b	15b	15'b
1a Methyl- α -D-glucopyranosid	OCH ₃	H	11b	53-55 [11]	23.7 [11] (1.2)	{ 55	45	0	-	-	-
2a Methyl- β -D-glucopyranosid	H	OCH ₃	11b			{ 90	10	0	-	-	-
3a Maltose		H	12b	47	38.2 (0.4)	50	24	1	25	-	-
4a Cellbiose	H		12b			76	6	6	12	-	-
5a Sucrose		H		-	-	0	6	0	50	6	38
Per-O-(diethylboryl)-D-galactopyranosid	X _a	X _b	X	Fp [°C]	[α] _D ²⁰ (c, CHCl ₃)	Ausb. [%]	Ausb. [%]				
							20b	14b			
6a Methyl- α -D-galactopyranosid	OCH ₃	H	16b	117-118 [11]	11.6 [11] (0.6)	{ 56	44	-			
7a Methyl- β -D-galactopyranosid	H	OCH ₃	16b			{ 90	10	-			
8a Phenyl- β -D-galactopyranosid	H	OC ₆ H ₅	17b	133	20 (0.3)	99	0	-			
9a Lactose	H		18b	82	18.2 (0.55)	70	7	7			
			18'b [c]	[d]	[d]				≈ 16		
10a Melibiose		H	19b	97-98	2 (1)	20	40	40			

[a] Standardbedingungen: 5-6 h Erhitzen von **1a** bis **10a** in siedendem, unverdünntem Ethyldiboran(6) [12-15% H⁹] [5] unter Zusatz von MSBBN [3] im Verhältnis Edukt : >BH : MSBBN ≈ 1 : 4 : 0.1; bei **4a** und **9a**: ≈ 1 : 4 : 0.8. [b] Die Gemische aus **11b** bis **20b** [8a] werden gaschromatographisch getrennt; GC [12]: Gerät Siemens, Glaskapillarsäule (25-55 m, OV-1), He (1.5 bar), Säule: 100-320°C (10°/min); Einspritzblock: 250°C. [c] 1-, 2-, 3- oder 5-D-Glucitylsubstituent. [d] Nicht bestimmt.

Aus den Produktgemischen werden die Per-O-acetyl-Derivate^[8a] **11b** bis **20b** gewonnen, die chromatographisch getrennt und spektroskopisch (MS, NMR) identifiziert werden^[8b].

Die O-Glycopyranoside **1a** bis **10a** reagieren bei der katalysierten Reduktion mit Ethyldiboran(6) unterschiedlich rasch; **4a** und **9a** werden besonders langsam reduziert. Durch Erhöhen des MSBBN-Anteils (vgl. Tabelle 1,

Fußnote [a]) kann die Bildung von Pyranosylalditolen im Produktgemisch vermieden werden. Die Zusammensetzung der Polyhydroxyether-Gemische wird durch die Anomeren-Konfiguration der D-Glucopyranoside 1 bis 4 und der D-Galactopyranoside 6 bis 10 beeinflußt. Aus den Methyl- β -D-pyranosiden 2a und 7a und aus Phenyl- β -D-galactopyranosid 8a erhält man hoch- bis höchstselektiv unter endocyclischer C—O-Hydroborierung 1-O-Methyl-D-alditole (11, 16 mit 80% Selektivität) bzw. 1-O-Phenyl-D-galactitol (17; 98%). Octakis-O-(diethylboryl)cellobiose 4a und -lactose 9a liefern bevorzugt die 1-O-Alditylalditole^[9] 12 (52%) bzw. 18 und 18' (72%). Aus Octakis-O-(diethylboryl)maltose 3a bilden sich dagegen praktisch nichtselektiv 12 und 13, aus Octakis-O-(diethylboryl)melibiose 10a erhält man neben nur 20% 19 bevorzugt 1,5-Anhydro-D-galactitol 20 und D-Glucitol 14, die beide aus exocyclischen C—O-Spaltungen hervorgehen (vgl. Schema 1 und Tabelle 1).

Die „Trehalose“-Gruppierung der Octakis-O-(diethylboryl)sucrose 5a reagiert schließlich an den endocyclischen Acetal-C—O-Bindungen überhaupt nicht mehr. Die quantitative Reduktion von 5a erfolgt jedoch regioselektiv (88%) unter Bevorzugung der exocyclischen C—O-Bindung am Furanosid-Ring. Man erhält dabei jeweils 44% Glucitol 14 und ein \approx 1:6-Gemisch der über die Oxycarbenium-Zwischenstufe entstehenden 2,5-Anhydroalditole 15 und 15'. Unter reduktiver Pyranosid-Spaltung werden aus 5a noch weitere 6% Glucitol 14 sowie 6% 1,5-Anhydro-D-glucitol 13 gebildet (vgl. Schema 1).

Arbeitsvorschrift

Penta-O-acetyl-1-O-phenyl-D-galactitol 17b: Unter Schutzgas gibt man bei \approx 20°C zu 1.94 g (3.67 mmol) 8a [aus 1 g (3.9 mmol) Phenyl- β -D-galactopyranosid 8 und 4 mL (28.4 mmol) aktiviertem Triethylboran [4]] und 1.27 g Ethyldiborane(6) [5a] (11.86% H₂o, das sind 15.1 mmol >BH-Boran) 0.1 g (0.38 mmol) MSBBN [3] und röhrt \approx 4 h bei \approx 120°C. Nach Eindampfen der farblosen Lösung im Vakuum (10^{-3} Torr, Bad: 70–80°C) versetzt man mit \approx 7 mL Methanol/1,2-Ethandiol (\approx 5:2) und entfernt im Vakuum (10^{-3} Torr) alles Leichtflüchtige. Die Prozedur wird wiederholt. Zum borfreien Rückstand gibt man bei \approx 20°C 5 mL Acetanhydrid in 5 mL Pyridin, dampft nach \approx 1 h Röhren ein und wäscht den festen Rückstand zuerst mit wenig Ethanol, dann mit Diethylether. Das farblose, feste Rohprodukt ($F_p = 129$ –131°C) wird aus 20 mL Diethylether/5 mL-Ethanol-Gemisch umkristallisiert: 1.6 g (93%) reines 17b; $F_p = 133$ °C; $[\alpha]_D^{20} 20$ (c 0.3, CHCl₃); HZ [8b, 10] = 9.9.

1-O-Phenyl-D-galactitol 17: 404.4 mg (0.86 mmol) 17b werden 2 h in 952.9 mg (11.96 mmol >BH-Boran) Ethyldiborane(6) auf \approx 120°C erhitzt. Durch Zusatz von 20 mL Methanol wird der >BH-Boran-Uberschuss zerstört (Verbrauch: 8.53 mmol >BH-Boran). Nach Abdestillieren von allem Leichtflüchtigen im Vakuum gibt man weitere 20 mL Methanol zum Rückstand und dampft wieder vollständig ein: 225 mg (\approx 100%) 17; $F_p = 202$ °C; $[\alpha]_D^{20} 7.2$ (c 0.4, (H₂C₂)₂SO).

Eingegangen am 18. Januar 1985 [Z 1139]

- [1] R. Köster, W. Schüßler, unveröffentlicht.
- [2] Vgl. W. V. Dahlhoff, S. Penades-Ullate, R. Köster, 2nd European Symp. on Carbohydrates and Glycoconjugates, Budapest, August 1983, Abstract S. A-32.
- [3] Vgl. Houben-Weyl: Methoden der Organischen Chemie, 4. Aufl., Bd. XIV/3a, Thieme, Stuttgart 1982, S. 590.
- [4] R. Köster, K.-L. Amen, W. V. Dahlhoff, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 1975, 752.
- [5] a) Ethyldiborane(6) ist ein Sammelbegriff für Gemische verschieden hoch ethylierter Borane und Diborane; R. Köster, P. Binger, *Inorg. Synth.* 15 (1974) 141; b) „O-ethylbor-geschützt“ bedeutet hier das Vorliegen von Et₂B- und EtB₂-Gruppen; in den Formeln sind der Einfachheit halber nur Et₂B-Gruppen gezeichnet.
- [6] Aus den Per-O-methyl-O-glycopyranosiden von 1 und 2 erhält man bei der katalysierten Reduktion mit Ethyldiborane(6) stark bevorzugt ($\geq 90\%$) Per-O-methyl-1,5-anhydro-D-glucitol von 13 mit R = CH₃ (vgl. Schema 1).
- [7] R. Köster, P. Idemann, W. V. Dahlhoff, *Synthesis* 1982, 650.
- [8] a) Elementaranalysen und spektroskopische Daten (MS, ¹H-, ¹³C-NMR) der Per-O-acetyl-Derivate 11b bis 20b stimmen mit den berechneten Zusammensetzungen und den vorgeschlagenen Strukturen überein. b) Die Schutzgruppen-freien Polyhydroxyether 11 bis 13 und 15 bis 20 erhält man aus 11b bis 13b und 15b bis 20b mit Alkyldiborane(6) bei

≥ 100 °C; vgl. W. V. Dahlhoff, R. Köster, *J. Org. Chem.* 42 (1977) 3151.

[9] Für die neuen 1-O-Alditylalditole schlagen wir in Anlehnung an die Trivialnamen der 1-O-Glycosidalitole (z. B. Maltit, Cellobiit) die Kurzbezeichnungen Maltdiit = Cellobidiit, Lactidiit, Melibidiit usw. vor, die durch Anhängen der Silben „diit“ an die Stammnamen gebildet werden.

[10] R. Köster, L. Synoradzki, *Chem. Ber.* 117 (1984) 2850.

[11] Vgl. H. Zinner, R. Kleeschätzky, R. Neels, *Chem. Ber.* 98 (1965) 1492.

[12] G. Schomburg, F. Sagheb, unveröffentlichte Versuche 1983/1984.

Reduktion von Ketonen mit Alkalimetallen in tertären Alkoholen: Unerwarteter Effekt von Kationen auf die Stereochemie**

Von Claudio Giordano*, Giulio Perdoncin und Graziano Castaldi

Die Reduktion von Ketonen mit Alkalimetallen ist zwar ein klassischer Prozeß, doch sind der Mechanismus und die Faktoren, die über die Stereochemie der Produkte entscheiden, noch nicht völlig zu verstehen^[1]. Der stereochemische Verlauf dieser Reaktion kann große praktische Auswirkungen haben. So ist die Reduktion von 3 α -Hydroxy-7-oxo-5 β -cholansäure 1 mit Natrium in großem Überschuß der Schlüsselschritt bei der industriellen Herstellung von 3 α ,7 β -Dihydroxy-5 β -cholansäure 2. Beim Arbeiten in Alkoholen entstehen in fast quantitativer Ausbeute die Stereoisomere 2 und 3 im Verhältnis 80–85:20–15^[2]. Wir haben nun diese Reaktion untersucht, um den Anteil an 2 zu erhöhen^[3].

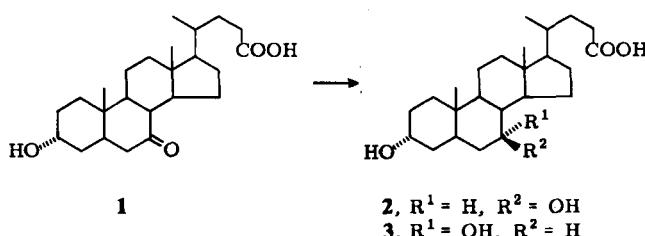


Tabelle 1 zeigt einige Ergebnisse. Bei Verwendung von *tert*-Amylalkohol (oder *tert*-Butylalkohol) führen Kalium, Rubidium und Caesium zu einer höheren Stereoselektivität als Natrium. In primären oder sekundären Alkoholen ist kein solcher Effekt zu beobachten.

Tabelle 1. Reduktion von 1 mit Alkalimetallen M in *tert*-Amylalkohol [a].

I [mmol]	MOR/Am [mol] [b]	tAmOH [mL]	M [mol]	2 : 3 [c]
25.60	—	200	Na [0.217]	80 : 20
25.60	—	200	K [0.141]	94 : 6
2.56	—	20	Rb [0.025]	96 : 4
2.56	—	20	Cs [0.025]	96 : 4
25.60	M = K [0.136]	200	Na [0.436]	94 : 6
2.56	M = Rb [0.014]	20	Na [0.044]	95 : 5
2.56	M = Cs [0.014]	15	Na [0.044]	95 : 5

[a] Reaktionsbedingungen: Stickstoffschutz, kräftiges Röhren, Rückfluß. Zusatz des Metalls innerhalb von 10 min in solchen Mengen, daß der Umsatz mehr als 90% beträgt. [b] Alkalimetall-*tert*-amylalkoholate wurden durch Auflösen der berechneten Mengen Metall in *tert*-Amylalkohol vor dem Zusatz von 1 hergestellt. [c] Produktverhältnis durch HPLC bestimmt [2].

[*] Dr. C. Giordano, Dr. G. Perdoncin, Dr. G. Castaldi
Zambon Chimica SpA

Via Cimabue 26, I-20032 Cormano (MI) (Italien)

[**] Wir danken Prof. F. Minisci für nützliche Diskussionen.