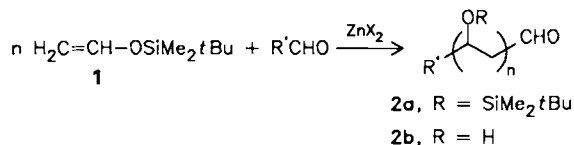


- [1] a) E. S. Huyser: *Free Radical Chain Reactions*, Wiley, New York 1970, S. 211; J. A. Kerr, A. C. Lloyd, *Q. Rev. London* 22 (1968) 549.
- [2] M. Ramaiah, *Tetrahedron* 43 (1987) 3541.
- [3] 0.03 mol/L des Alkens 2 in Cyclohexan wurden bei 300–450°C und 200 bar 2 min in einem Hochdruck/Hochtemperatur-Strömungsreaktor umgesetzt [4]. Die Radikalkette wird durch molekülinduzierte Homolyse gestartet [4b]. Die Produktlösungen wurden kapillargaschromatographisch analysiert. Die Produkte wurden durch unabhängige Synthese und/oder GC/MS identifiziert.
- [4] a) P. Köll, J. O. Metzger, *Angew. Chem.* 90 (1978) 802; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 17 (1978) 754; b) J. Hartmanns, K. Klenke, J. O. Metzger, *Chem. Ber.* 119 (1986) 488.
- [5] Ein sterischer Effekt auf die β -Spaltung kann in diesem System weitgehend ausgeschlossen werden, da die sterische Wechselwirkung eines Methyl-Radikals mit einem Ethylsubstituenten, derjenigen eines Ethyl-Radikals mit einem Methylsubstituenten gleichen sollte.
- [6] C. Rüchardt: *Die Bindung zwischen Kohlenstoffatomen, das Rückgrat der Organischen Chemie, und ihre Grenzen*, Springer, Berlin 1984, S. 67.
- [7] B. Giese, *Angew. Chem.* 95 (1983) 771; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 753.
- [8] a) $\Delta\Delta H_f^\circ(3-4) \approx -20$ kJ/mol [11]; $\Delta\Delta H_f^\circ(\text{Me}^\circ - \text{Et}^\circ) = 28$ kJ/mol [8b]; b) J. J. Russell, J. A. Seetula, D. Gutman, *J. Am. Chem. Soc.* 110 (1988) 3092.
- [9] 0.01 mol/L des Alkens 5 in Cyclohexan wurden bei 350–450°C und 200 bar 20 min wie unter [3] beschrieben umgesetzt. Der Umsatz betrug maximal 4 Mol-%.
- [10] Für die Betrachtung der Stabilität der Alkene 7 und 8 wurden als Modelle Alkene betrachtet, in denen die $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_{11}$ - durch die CH_3 -Gruppe ersetzt ist. Die thermochemischen Daten dieser Alkene sind in [11] tabelliert, z. B.: $\Delta\Delta G_{\text{Ox}}^\circ = 28$ kJ/mol für 2,3,3-Trimethyl-1-buten und 2,3-Dimethyl-2-penten.
- [11] R. A. Alberty, C. A. Gehrig, *J. Phys. Chem. Ref. Data* 14 (1985) 803.
- [12] J. M. Tedder, *Angew. Chem.* 94 (1982) 433; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 401.
- [13] Polare Effekte spielen im gewählten System nur eine geringe Rolle. So wird die Geschwindigkeit der Addition von Methyl-Radikalen an Alkene durch den polaren Effekt von Methylsubstituenten nur wenig beeinflusst [12].
- [14] A. G. Davies, B. Muggleton, B. P. Roberts, M.-W. Tse, J. N. Winter, *J. Organomet. Chem.* 118 (1976) 289.
- [15] P. J. Baker, J. N. Winter in S. Patai (Hrsg.): *The Chemistry of the Metal-Carbon Bond*, Vol. 2, Wiley, Chichester 1985, S. 190.

Synthese von oligomeren und polymeren Monosacchariden durch Aldol-Gruppentransfer-Polymerisation**

Von *Günter Wulff**, *Paul Birnbrich* und *Achim Hansen*

Nach der Gruppentransfer-Polymerisation von Acrylaten^[1,2] wurde vor kurzem eine Aldol-Gruppentransfer-Polymerisation (Aldol-GTP) durch Umsetzung von Trialkylsilylvinylethern **1** mit Aldehyden unter Katalyse von Lewis-Säuren beschrieben^[3]. Man erhält auf diese Weise nach Abspaltung der Silylgruppe oligomere oder polymere Polyvinylalkohole **2b**.

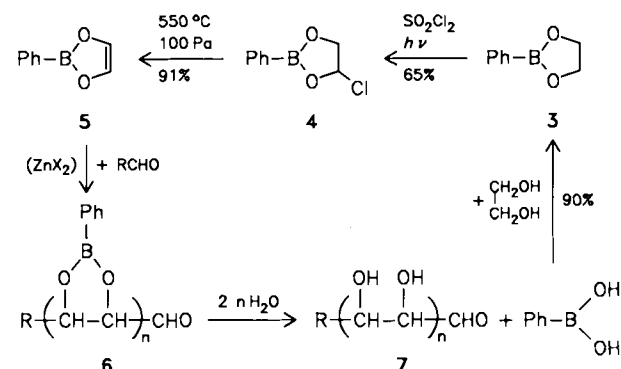


Es ist uns nun gelungen, das Endiolat 2-Phenyl-1,3,2-dioxaborol **5** durch Aldol-GTP in oligomere und polymere Monosaccharide zu überführen (siehe auch^[2a], S. 74). Das Dioxaborol **5** wurde ursprünglich über ein Anthracen-Addukt durch Retro-Diels-Alder-Reaktion hergestellt^[4,5]. Es kann einfacher aus dem 2-Phenyl-1,3,2-dioxaborolan **3**

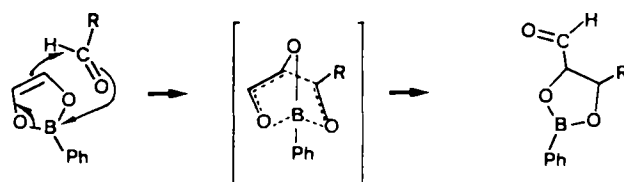
[*] Prof. Dr. G. Wulff, Dipl.-Chem. P. Birnbrich, Dr. A. Hansen
Institut für Organische Chemie und Makromolekulare Chemie
der Universität
Universitätsstraße 1, D-4000 Düsseldorf

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

(aus Phenylboronsäure und Ethylenglykol) durch Photochlorierung mit Sulfurylchlorid zum Monochloriderivat **4** und nachfolgende thermische HCl-Abspaltung zu **5** erhalten werden. Das so hergestellte Dioxaborol **5** enthält Spuren von HCl, was aber für die Aldol-GTP günstig ist, da sie die Reaktion katalysieren, jedoch keine kationische Polymerisation von **5** auslösen.



Der Heterocyclus **5** reagiert mit einem Aldehyd in einer Aldolreaktion zunächst zum Mono- und Diadditionsprodukt, die beide isoliert werden können^[4,5]. Die jeweils entstehenden Addukte enthalten wieder eine reaktive Aldehydgruppe, so daß mit **5** im Überschuß ohne Zusatz eines Katalysators direkt oligomere und polymere Produkte **6** entstehen können^[6]. **5** reagiert mit Aldehyden sehr viel schneller als der Silylenolether **1**. Die Beschleunigung kann auf eine Beteiligung des Boratoms im Übergangszustand der Reaktion zurückgeführt werden (siehe Schema 1). Durch Zusatz von Zinkhalogeniden kann die Reaktion stark beschleunigt werden.



Schema 1.

Die terminale Aldehydgruppe in den Polymeren 6 und 7 steht im Gleichgewicht mit pyranoiden und furanoiden Halbacetalen, wie dies bereits an den Diadditionsprodukten nachgewiesen wurde^[4,5]. Sie kann jedoch als Aldehyd reagieren, z. B. durch Umsetzung mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin zum entsprechenden Hydrazon. Außerdem läßt sich die Polymerisation auch noch nach Stunden durch Zusatz von neuem Monomer weiterführen, wobei sich unter Verbrauch des Monomers ein höhermolekulares Polymer mit monomodaler Molekulargewichtsverteilung bildet; entsprechend der Definition von *M. Szwarc* et al.^[7] handelt es sich also um eine lebende Polymerisation.

Erste Untersuchungen über die Konstitution der Polymere deuten auf Austauschprozesse in den Boronsäurehaltigen Polymeren **6** hin. Die fünfgliedrigen 1,3,2-Dioxaborolan-Strukturen gehen zum Teil in die sechsgliedrigen 1,3,2-Dioxaborinanstrukturen über, wie dies bereits von R. Köster et al.^[8] für Ethylboronsäureester der Zuckeralkohole festgestellt wurde. Die Kette dürfte in Analogie zu den Ergebnissen im niedermolekularen Bereich^[5] in den deblockierten Polymeren **7** ganz überwiegend isotaktische und heterotaktische Triaden enthalten, in den Polyvinylalkoholen **2** handelte es sich dagegen um statistische Anordnungen.

Tabelle 1. Beispiele für die Molekulargewichtseinstellung über das Initiator/Monomer-Verhältnis.

Nr.	Initiator [mmol mL ⁻¹]	Monomer 5 [mmol mL ⁻¹]	Katalysator [mmol mL ⁻¹]	M _n (gef) [a] [g mol ⁻¹]	M _n (ber) [b] [g mol ⁻¹]	M _w [a] M _n	Ausb. [%]
1	H ₂ C=CH-C ₆ H ₄ -CHO 1.52	7.6	—	700	861	1.5	82
2	H ₂ C=CH-(CH ₂) ₆ -CHO 1.3	7.53	—	1200	1013	1.6	58
3	C ₆ H ₅ CHO 0.2	1.5	ZnCl ₂ 0.078	1100	1200	1.5	90
4	C ₆ H ₅ CHO 0.1	1.5	ZnI ₂ 0.052	2400	2293	1.1	80
5	OHC-C ₆ H ₄ -CHO 0.082	3.0	ZnCl ₂ 0.1	5000	5468	— [c]	75
6	OHC-C ₆ H ₄ -CHO 0.04	6.28	ZnCl ₂ 0.068	12000	23025	2.2	67
7	OHC-C ₆ H ₄ -CHO 0.0125	6.33	ZnBr ₂ 0.058	130000	73967	— [c]	40

[a] Gelchromatographisch bestimmt, gegen Polystyrol-Standard [10]. [b] Berechnet aus Monomer/Initiator-Verhältnis. Sämtliche Polymerisationen wurden bei Raumtemperatur durchgeführt. Lösungsmittel: THF, in Nr. 4 Diethylether. [c] Nicht berechnet.

Tabelle 1 zeigt, daß die Molekulargewichte über das Initiator/Monomer-Verhältnis eingestellt werden können; es handelt sich also um eine übertragungsfreie Polymerisation. Aus den in der Tabelle 1 verzeichneten Uneinheitlichkeiten für die Polymere kann weiterhin auch auf eine weitgehend abbruchfreie Polymerisation geschlossen werden. Es wurden Polymere mit Molekulargewichten zwischen 700 und 130000 hergestellt. Als Starter können Monoaldehyde benutzt werden, die zu monofunktionellen Makromeren führen, oder Dialdehyde, die difunktionelle Telechele ergeben. Beide können als Bausteine für den Aufbau komplexer Polymere benutzt werden. Dies gilt insbesondere auch für ungesättigte Oligomere (Tabelle 1, Nr. 1 und 2).

Die Boronsäuren können von den Oligomeren und Polymeren hydrolytisch abgespalten werden, wenn man die Phenylboronsäure aus dem Gleichgewicht entfernt. Die Phenylboronsäure kann im Kreis geführt werden, so daß die Produkte 7 im Prinzip aus Ethylenglykol aufgebaut werden. Diese sind oligomere oder polymere Monosaccharide und können direkt als Makromere oder Telechele verwendet werden. Interessant ist, daß diese Produkte bei höheren Molekulargewichten so gut wie nicht mehr wasserlöslich sind, wie dies an den aus Vinylencarbonat durch Polymerisation und anschließende Abspaltung von Kohlensäure hergestellten Produkten bereits festgestellt worden war^[9].

Eingegangen am 21. März 1988 [Z 2671]

- [1] O. W. Webster, W. R. Hertler, D. Y. Sogah, W. B. Farnham, T. V. Rajan Babu, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 5706.
- [2] a) M. Fontanille, A. Guyot (Hrsg.): *Recent Advances in Mechanistic and Synthetic Aspects of Polymerization*, D. Reidel, Dordrecht, Holland 1987, Sektion I mit sechs Beiträgen, S. 1–76; b) M. T. Reetz, R. Ostarek, K.-E. Piejko, D. Arlt, B. Bömer, *Angew. Chem.* 98 (1986) 1116; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 1108; siehe auch: M. T. Reetz, *ibid.* 100 (1988) 1026 bzw. 27 (1988) 994.
- [3] D. Y. Sogah, O. W. Webster, *Macromolecules* 19 (1986) 1775.
- [4] G. Wulff, A. Hansen, *Angew. Chem.* 98 (1986) 552; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 560.
- [5] G. Wulff, A. Hansen, *Carbohydr. Res.* 164 (1987) 123.
- [6] *Allgemeine Arbeitsvorschrift*: Entsprechend Tabelle 1 werden 5 und der Initiatoraldehyd im angegebenen Lösungsmittel (unter Umständen in Gegenwart von ZnX₂) unter Inertgas bei Raumtemperatur umgesetzt. Nach 3–24 h wird die Reaktionsmischung zur Fällung des Polymers in Hexan getropft. Durch Umfällen aus THF in Petrolether (60–80) wird gereinigt. Die Abspaltung der Phenylboronsäure erfolgte durch mehrtägiges Rühren des Polymers in einem Zweiphasensystem Ether/Wasser.
- [7] a) M. Szwarc, M. Levy, R. Milkowich, *J. Am. Chem. Soc.* 78 (1956) 2656; b) M. Szwarc: *Living Polymers and Mechanisms of Anionic Polymerization (Adv. Polym. Sci. 49 (1983))*.
- [8] W. Fenzl, W. V. Dahlhoff, R. Köster, *Liebigs Ann. Chem.* 1980, 1176.

[9] a) C. C. Unruh, D. A. Smith, *J. Org. Chem.* 23 (1958) 625; b) N. D. Field, J. R. Schaefgen, *J. Polym. Sci.* 58 (1962) 533.

[10] P. E. Slade, Jr.: *Techniques and Methods of Polymer Evaluation, Polymer Molecular Weights (Part II)*, Marcel Dekker, New York 1975, S. 298ff.

Selektives INADEQUATE, ein Abschied von 2D-NMR?*

Von Stefan Berger*

Die INADEQUATE-Pulssequenz^[1] ist vor allem in der zweidimensionalen (2D) Variante^[2] eine der wichtigsten ¹³C-NMR-Meßmethoden für die Strukturaufklärung organischer Substanzen^[3]. Wenn alle anderen modernen NMR-Methoden nicht mehr weiter helfen, kann mit 2D-INADEQUATE häufig noch eine eindeutige Entscheidung getroffen werden. Voraussetzung ist eine ausreichende Konzentration ¹³C-disubstituierter Moleküle, da typischerweise 128 ¹³C-NMR-Spektren für eine vollständige Datenmatrix aufgenommen werden müssen. Die digitale Auflösung in ω₂ ist für 2D-Verfahren eingeschränkt und macht die Auswertung von C,C-Kopplungskonstanten aus 2D-INADEQUATE-NMR-Spektren über mehr als eine Bindung^[4,5] problematisch.

Es hat in den letzten Jahren nicht an Versuchen gefehlt, INADEQUATE empfindlicher zu machen^[6–8], keine der angebotenen Lösungen ist jedoch als generell zu bezeichnen. Kessler et al.^[9] und Freeman et al.^[10] haben vor kurzem gezeigt, wie 2D-Verfahren durch frequenzselektive Anregung auf die Aufnahme von wenigen 1D-NMR-Spektren zurückführbar sind. Über einige begrenzt anwendbare Versuche in Bezug auf 2D-INADEQUATE wurde ebenfalls berichtet^[11–13]. In Fortführung unserer INADEQUATE-Studien^[4,5,14,15] zeigen wir hier eine generell anwendbare frequenzselektive Version von INADEQUATE, die die 2D-Aufnahme erübrigt.

In Abbildung 1 ist die benutzte Pulssequenz „SELINQUATE“ gezeigt, bei der der vierte Puls der Standard-INADEQUATE-Sequenz durch einen frequenzselektiven Puls ersetzt wird. Es handelt sich daher nicht um eine frequenzselektive Anregung, sondern um einen frequenzselektiven Transfer von Kohärenz. Es wird nur Doppelquan-

[*] Priv.-Doz. Dr. S. Berger
Fachbereich Chemie der Universität
Hans-Meerwein-Straße, D-3550 Marburg

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert.