

nach 45 h bei Raumtemperatur 49% an „reinem“ (¹H-NMR) E-Ester **6**, der sich durch Messung bei Zusatz eines optisch aktiven Verschiebungsreagens (+)-Eu(hfc)₃ als 73:27-Gemisch der (S)/(R)-Enantiomere entpuppte. Mit vorher bereitem Natriumphosphonat war wesentlich raschere Umsetzung möglich^[8b]; isolierte Präparate von **6** wiesen E/Z > 97:3 bei hoher Enantiomerenreinheit auf (siehe Schema 1).

Die Z-selektive Wittig-Reaktion mit Ethoxycarbonylmethylentriphenylphosphoran in wasser- und säurefreiem Methanol (auf die „Kishi-Fußnote“^[7] zurückgehend) ergab mit (R)- und (S)-**3** jeweils 94% an Pentensäureestern **6** als 24:76-Gemisch der E/Z-Isomere. Die Z-Verbindungen lactonisieren leicht unter Säure-Katalyse zu den Penten-5-oli den **7**, die nach NMR-Analyse ebenfalls enantiomeren-, „rein“ (d.h. Enantiomerenverhältnis > 96:4^[9], siehe Schema 1) vorlagen. Völlig analoge Ergebnisse wurden mit Proben von (R)- und (S)-**3** erhalten, die nach acht Wochen Lagern bei Raumtemperatur wachsartige Konsistenz angenommen hatten.

Die Cyclisierung von (Z)-**6** zum Sechsring-Lacton **7** unterstreicht, daß die Benzylglycerinaldehyde **3** neue Möglichkeiten bieten, die zu denen der Verbindungen **2** komplementär sind: Die analoge Sequenz, ausgehend von (S)-**2**, hatte das Fünfring-Lacton (S)-**8** ergeben^[2b] (siehe Schema 1); diese Umsetzung wurde kürzlich bei einer effizienten Synthese von 3'-Azidothymidin (AZT oder ZDV) genutzt^[10].

Wir nehmen an, daß die Benzylglycerinaldehyde **3** sowie die daraus abgeleiteten neuen Bausteine **6** und **7** vielfachen Einsatz in der Organischen Synthese finden werden.

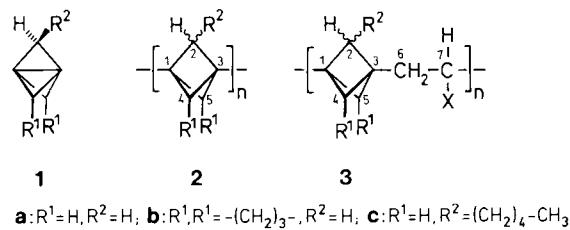
Eingegangen am 28. November 1988 [Z 3069]

- [1] a) G. J. McGarvey, M. Kimura, T. Oh, J. M. Williams, *J. Carbohydr. Chem.* 3 (1984) 125; b) T. D. Inch, *Tetrahedron* 40 (1984) 3161; c) J. Jurczak, S. Pikul, T. Bauer, *ibid.* 42 (1986) 447; d) J. Mulzer, *Nachr. Chem. Technol. Lab.* 32 (1984) 146; e) H.-J. Altenbach, *ibid.* 36 (1988) 33; f) S. Takano, *Pure Appl. Chem.* 59 (1987) 353.
- [2] Die besten Verfahren sind nach unseren Erfahrungen a) für (R)-**2**: R. Dumont, H. Pfander, *Helv. Chim. Acta* 66 (1983) 814; b) vgl. B. Häfele, V. Jäger, *Liebigs Ann. Chem.* 1987, 85; c) für (S)-**2**: C. Hubschwerlen, *Synthesis* 1986, 962.
- [3] Beispielsweise wird Lagerung – eingefroren in Benzol – und Redestillation vor Gebrauch empfohlen (vgl. [1c]). Die 2,3-O-Cyclohexyliden-Derivate (analog **2**) sind im Tiefkühlfach haltbar: M. Grauert, *Diplomarbeit*, Universität Göttingen 1984, S. 54; vgl. M. Grauert, U. Schöllkopf, *Liebigs Ann. Chem.* 1985, 1817. Wir danken Herrn Prof. U. Schöllkopf und Herrn Prof. D. Hoppe für Hinweise.
- [4] C. E. Ballou, H. O. L. Fischer, *J. Am. Chem. Soc.* 77 (1955) 3329; D. Charon, L. Szabó, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* 1980, 1970; vgl. 2-O-Methyl-D-glycerinaldehyd aus D-Mannit (4 Stufen, ca. 5%): N. Bischofberger, H. Waldmann, T. Saito, E. S. Simon, W. Lees, M. D. Bednarski, G. M. Whitesides, *J. Org. Chem.* 53 (1988) 3457. Eine breit anwendbare Route zu 2-O-substituierten D-Glycerinaldehyden ergibt sich aus: T. Schubert, F. Kunisch, P. Welzel, *Tetrahedron* 39 (1983) 2211; vgl. U. Peters, W. Bankova, P. Welzel, *ibid.* 43 (1987) 3803. Herrn Prof. P. Welzel danken wir für Diskussionen.
- [5] D. Seebach, E. Hungerbühler, *Mod. Synth. Methods* 2 (1980) 152; siehe auch Zitate in [1c].
- [6] S. Coffey (Hrsg.): *Rodd's Chemistry of Carbon Compounds*, Vol. 1D, S. 48, 2. Aufl. 1965; Vol. 1E, Suppl., 2. Aufl. 1983, Elsevier, Amsterdam; E. Baer, H. O. L. Fischer, *J. Am. Chem. Soc.* 61 (1939) 761.
- [7] N. Minami, S. S. Ko, Y. Kishi, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 1109; T. Katsuki, A. W. M. Lee, P. Ma, V. S. Martin, S. Masamune, K. B. Sharpless, D. Tuddenham, E. J. Walker, *J. Org. Chem.* 47 (1982) 1373; J. Mulzer, M. Kappert, *Angw. Chem.* 95 (1983) 60; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 63; *Angew. Chem. Suppl.* 1983, 23; siehe auch Zitate in [1] und [2b].
- [8] a) In Anlehnung an S. Takano, A. Kurotaki, M. Takahashi, K. Ogasawara, *Synthesis* 1986, 403; b) Durchführung analog J. R. Luly, J. F. Dellaria, J. J. Plattner, J. L. Soderquist, N. Yi, *J. Org. Chem.* 52 (1987) 1487.
- [9] Anmerkung bei der Korrektur (11. März 1989): Nach HPLC auf Cellulosetriacetat wird (S)-**7** mit einem Enantiomerenverhältnis > 99.8:0.2 erhalten. Wir danken Herrn Dipl.-Chem. N. Klaunzer, Universität Würzburg, für diese Analysen; vgl. U. Gerlach, T. Haubenreich, S. Hünig, N. Klaunzer, *Liebigs Ann. Chem.* 1989, 103.
- [10] C. K. Chu, J. W. Beach, G. V. Ullas, Y. Kosugi, *Tetrahedron Lett.* 29 (1988) 5349.

2-Pentytricyclo[1.1.1.0^{1,3}]pentan und sein Homopolymer, ein lösliches Poly[1.1.1]propellan **

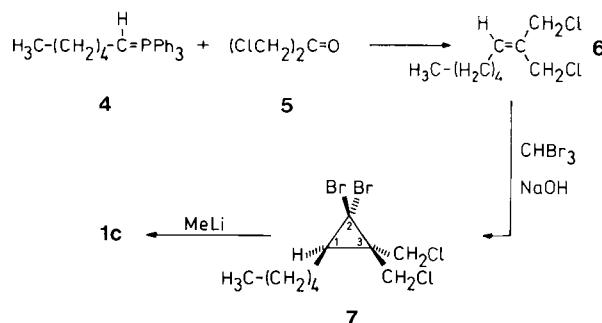
Von Klaus Opitz und Arnulf-Dieter Schlüter *

Die [1.1.1]Propellane **1a, b** sind interessante und vielseitige Bausteine für Homo- und Copolymeren mit völlig neuartigen Strukturen^[11]. Die Homopolymeren **2a, b**^[1a-e] und die alternierenden 1:1-Copolymere **3a, b**^[1c,f], die durch anionisch initiierte sowie durch spontane Polymerisationen mit zum Teil hohen Molekulargewichten erhalten wurden, haben als gemeinsames Strukturmerkmal die hochgespannte Bicyclo[1.1.1]pentan-Einheit. Die Poly[1.1.1]propellane **2a, b** sind steife Stäbchen, was ihre bereits bei niedrigen Polymerisationsgraden (\bar{P}_n) beobachtete Unlöslichkeit und Unschrmelbarkeit erklärt.



Hauptkettensteife Makromoleküle sind theoretisch und anwendungstechnisch sehr interessant^[21]: einerseits wegen ihrer Tendenz zur Selbstorganisation in Lösung und Schmelze, andererseits wegen ihrer Materialeigenschaft (hohe Festigkeit). Um Poly[1.1.1]propellane auch unter diesen Gesichtspunkten untersuchen und gegebenenfalls nutzen zu können, galt es, lösliche Derivate zu synthetisieren. Wir beschreiben eine einfache Synthese von 2-Pentytricyclo[1.1.1.0^{1,3}]pentan **1c**^[3,4] im 5 g-Maßstab sowie seine anionisch^[5] initiierte Polymerisation.

Das Propellan **1c** synthetisierten wir auf analogem Weg, wie er von Szeimies et al. für das unsubstituierte [1.1.1]-Propellan **1a** beschrieben wurde^[6]. Durch Umsetzung des Ylids **4**^[7] mit 1,3-Dichloraceton **5** erhält man das Olefin **6**, aus dem glatt das Dibromcarbenaddukt **7** gebildet wird. Reaktion von **7** mit Methylolithium liefert nach Umkondensierungen **1c** als lösungsmittelfreie, farblose und destillierbare (K_p = 72 °C/12 Torr, teilweise Zersetzung) Flüssigkeit (20–25% bezogen auf **5**). NMR-spektroskopische Daten der



Verbindungen **1c**, **6** und **7** finden sich in Tabelle 1. Das IR-Spektrum von **1c** zeigt bei $\tilde{\nu} = 610 \text{ cm}^{-1}$ die für Kleinring-

[*] Dr. A.-D. Schlüter, K. Opitz
Max-Planck-Institut für Polymerforschung
Postfach 31 48, D-6500 Mainz

[**] Wir danken Prof. Dr. G. Wegner, Mainz, für die Unterstützung dieser Arbeit.

propellane typische^[8], sehr intensive Absorptionsbande, welche bei Luftzutritt sofort verschwindet.

Versetzt man **1c** mit geringen Anteilen einer Lösung von *tert*-Butyllithium in Pentan, erhöht sich die Viskosität deutlich, und man isoliert nach üblicher Aufarbeitung (Ausfällen aus Toluol mit Methanol, Gefriertrocknen mit Benzol) neben nicht umgesetztem Edukt und Oligomeren das Poly-[1.1.1]propellan **2c** als farbloses, faseriges Material, das außer in Toluol auch in Chloroform, Tetrahydrofuran und Petrolether löslich ist (Gewichtsverhältnis **1c**: Oligomere: **2c** 1:1.3:2).

Die Strukturzuordnung des Polymers **2c** basiert hauptsächlich auf seinem ¹³C-NMR-Spektrum (Tabelle 1): Dieses zeigt für die einfach substituierte bicyclische Wiederholungseinheit die erwarteten vier Signale bei $\delta = 41.6, 44.3, 48.7$ und 61.7 (**2a**: $\delta = 39$ (C-1, 3), 49 (C-2, 4, 5)^[1c-e]). Das Signal der Methylengruppe (C-4 oder C-5) bei $\delta = 44.3$ besteht aus drei Linien im Intensitätsverhältnis 1:2:1. Diese Aufspaltung kann als Hinweis dafür gewertet werden, daß das eintretende Monomer keine Verzugsorientierung einnimmt^[9] und **2c** als ataktisches Polymer vorliegt. Der mittlere Polymerisationsgrad von **2c** wurde ¹H-NMR-spektroskopisch über das Verhältnis der Signalintensitäten der endständigen *tert*-Butylgruppe bei $\delta = 0.78$ und der Methylgruppen der Pentylketten bei $\delta = 0.91$ zu $\bar{P}_n \approx 40$ bestimmt.

Tabelle 1. ¹H-(CDCl₃, 300 MHz) und ¹³C-NMR-Daten (CDCl₃, 75 MHz) von **1c**, **2c**, **3c**, **6** und **7**.

1c: ¹H-NMR: $\delta = 2.60$ (m, 1H), 2.50 (m, 1H), 2.17 (m, 1H), 1.76 (m, 2H), 1.40–1.20 (m, 8H), 0.88 (m, 3H); ¹³C-NMR: $\delta = 91.17$ (C-2), 71.94 (C-4 oder C-5), 69.24 (C-5 oder C-4), 31.40, 29.29, 24.21, 22.47 (4 CH₂), 13.95 (CH₃), 5.26 (C-1,3)

2c: ¹H-NMR (breite, unstrukturierte, nicht basisliniengetrennte Signale): $\delta = 2.12, 1.87, 1.66, 1.55\text{--}1.05, 0.91, 0.78$ (*tBu*-Endgruppe); ¹³C-NMR: $\delta = 61.7$ (C-2), 48.7 (C-4 oder C-5), 44.3 (C-5 oder C-4), 41.6 (C-1,3), 32.5, 29.8 (2 CH₂), 26.5 (*tBu*-Endgruppe; sehr geringe Intensität), 25.3, 22.7 (2 CH₂), 14.1 (CH₃)

3c (X = CN): ¹H-NMR (breite, unstrukturierte, nicht basisliniengetrennte Signale): $\delta = 2.46, 2.12, 2.01, 1.88\text{--}1.15, 0.89$ (CH₃); ¹³C-NMR: $\delta = 119.8$ (CN), 60.5 (sehr breit, C-2), 48.5 (sehr breit, C-4 oder C-5), 45.0 (sehr breit, C-5 oder C-4), 41.5 (C-1 oder C-3), 40.4 (C-3 oder C-1), 32.2 (CH₂), 29.5 (sehr breit, C-6,7), 28.9, 24.2, 22.5 (3 CH₂), 14.0 (CH₃)

6: ¹H-NMR: $\delta = 5.75$ (t, 1H; 3-H), 4.22 (s, 2H; CH₂Cl), 4.18 (s, 2H; CH₂Cl), 2.13 (dt, 2H; 4-H), 1.45–1.25 (m, 6H; 5-, 6-, 7-H), 0.88 (t, 3H; 8-H); ¹³C-NMR: $\delta = 136.67$ (C-3), 132.42 (C-2), 47.51, 39.01 (2 CH₂Cl), 31.35, 28.63, 27.88, 22.42 (4 CH₂), 13.91 (CH₃)

7: ¹H-NMR: $\delta = 4.10\text{--}3.80$ (m, 4H; CH₂Cl), 1.65–1.20 (m, 9H; CH, 4 CH₂), 0.91 (t, 3H; CH₃); ¹³C-NMR: $\delta = 49.59, 44.10$ (2 CH₂Cl), 41.45 (C-3), 40.30 (C-1 oder C-2), 36.75 (C-2 oder C-1), 31.39, 27.85, 27.38, 22.44 (4 CH₂), 13.94 (CH₃)

Erste Untersuchungen zeigen, daß **2c** erheblich andere Eigenschaften als das entsprechende unsubstituierte Polymer **2a** hat: So ist **2a** in siedendem Toluol unlöslich, dagegen läßt sich **2c** trotz des vermutlich höheren \bar{P}_n -Wertes von 40^[10] bei Raumtemperatur vollständig in mehreren organischen Solventien lösen. Bei thermogravimetrischen Untersuchungen von **2a** beobachtete man einen ungewöhnlich scharf verlaufenden, fast vollständigen Massenverlust bei 300 °C^[1c]; das Polymer **2c** hingegen wird kontinuierlich im Bereich von etwa 300–450 °C auf ca. 5% der eingesetzten Masse abgebaut (N₂; Aufheizgeschwindigkeit 3 K/min). **2c** bildet in Substanz unter gelindem Druck sowie aus Lösung durchsichtige Filme, die allerdings nur geringe Festigkeit aufweisen. Erste Viskositätsmessungen in Chloroform bei 25 °C ergeben für **2c** einen Staudinger-Index $[\eta] = 0.34$ dL g⁻¹.

Der löslichkeitsfördernde Effekt der Pentylkette zeigt sich auch bei Copolymeren, die sich leicht aus dem Propellan **1c** und acceptorsubstituierten Olefinen herstellen lassen. So erhält man beim Umsatz von **1c** mit zwei Äquivalenten Acrylnitril, ohne Zugabe eines Initiators, das alternierende 1:1-Copolymer **3c** (X = CN), welches im Gegensatz zum entsprechenden Copolymer aus **2a** und Acrylnitril^[1c] gut löslich ist. Die Struktur von **3c** ist durch spektroskopische Daten gesichert [Tabelle 1; Gel-Permeations-Chromatographie (GPC) (*o*-Dichlorbenzol, Standard: Polystyrol): $M_w = 530\,000$; $M_n = 176\,000$; $M_w/M_n = 3.02$; Viskosität (CHCl₃, 20 °C): $[\eta] = 6.4$ dL g⁻¹].

Arbeitsvorschriften

6: Zu einer Suspension von 215 g (0.50 mol) Hexyl(triphenyl)phosphoniumchlorid (Aldrich) in 1 L Diethylether gibt man bei 20 °C 310 mL einer 1.6 M Lösung von *nBuLi* in Hexan. Die klare, dunkelrote Lösung wird auf –65 °C gekühlt und innerhalb 2 h mit einer Lösung von 65 g (0.50 mol) **5** in 1 L Ether versetzt. Der entstandene Niederschlag wird bei tiefer Temperatur abgesaugt, das Solvens entfernt und der Rückstand destilliert [Kp = 50 °C/0.1 Pa; Ausbeute 50–60 g (51–61%)].

7: Man versetzt eine Lösung von 48 g (0.25 mol) **6** und 80 g (0.3 mol) Bromoform in 80 mL Dichlormethan bei Raumtemperatur mit 0.8 g Trimethyl(phenyl)ammoniumchlorid sowie 0.8 mL Ethanol, tropft unter Röhren 80 mL 50proz. Natronlauge zu, läßt 3 d röhren und arbeitet wäßrig auf. Vakuumdestillation (0.1 Pa, Bad bis 110 °C) liefert wieder einsetzbare Edukte und **7** als farblose Flüssigkeit (Kp = 95 °C/0.1 Pa; Ausbeute 42 g (46%), bei Wiederverwendung von **6** 90%).

1c: Eine Lösung von 38 g (0.10 mol) **7** in 100 mL Diethylether wird bei –45 °C innerhalb 30 min zu 130 mL einer 1.6 M Lösung von Methylolithium in Ether (0.21 mol) getropft. Nach 1 h Röhren bei 20 °C wird **1c** im Vakuum (1 Pa) in eine auf –30 °C gekühlte Falle kondensiert (5.9 g; 43%) und durch Umkondensation aus einer auf 0 °C gekühlten Vorlage in eine Trockeneisfalle weiter gereinigt (Ausbeute: 4.75 g; 34%). Bei kleineren Ansätzen (10–15 g **7**) kann die Ausbeute an **1c** bis auf 60% gesteigert werden; bei inverser Zugabe von Methylolithium zu **7** erhält man ähnliche Ausbeuten. **1c** ist bei –20 °C unter Stickstoff lagerfähig.

Eingegangen am 9. November 1988 [Z 3044]

CAS-Registry-Nummern:

1c: 119298-85-0/**2c** (Homopolymer): 119298-86-1/**3c**: 119298-87-2/**4**: 16666-79-8/**5**: 534-07-6/**6b**: 119326-88-4/**7**: 119326-89-5/CHBr₃: 75-25-2/MeLi: 917-54-4/NaOH: 1310-73-2/H₃C(CH₂)₃Li: 594-19-4.

- [1] a) A.-D. Schlüter, *Angew. Chem.* 100 (1988) 283; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 296; b) *Macromolecules* 21 (1988) 1208; c) H. Bothe, A.-D. Schlüter, 196th ACS National Meeting, Los Angeles 1988; *Polym. Prepr. Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem.* 29 (1988) 412; d) P. Kaszynski, J. Michl, *J. Am. Chem. Soc.* 110 (1988) 5225; e) A.-D. Schlüter, *Polym. Commun.* 30 (1989) 34; f) H. Bothe, A.-D. Schlüter, *Makromol. Chem. Rapid. Commun.* 9 (1988) 529.
- [2] a) P. W. Morgan, *Macromolecules* 10 (1977) 1381; b) S. L. Kwolek, P. W. Morgan, J. R. Schäfer, L. W. Gulrich, *ibid.* 10 (1977) 1390; c) H. Finkemann, *Angew. Chem.* 99 (1987) 840; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 816.
- [3] Zur löslichkeitsfördernden Wirkung von Alkylketten siehe a) W. Heitz, *Chem.-Ztg.* 110 (1986) 385, zit. Lit.; b) J. Majnusz, J. M. Catala, R. W. Lenz, *Eur. Polym. J.* 19 (1983) 1043; c) M. Ballauff, G. F. Schmidt, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 147 (1987) 163; d) M. Rehahn, A.-D. Schlüter, G. Wegener, W. J. Feast, *Polymer*, im Druck.
- [4] Die Pentylkette sollte lang genug sein, um die Löslichkeit des Polymers deutlich zu steigern, und kurz genug, um das Monomer bei niedrigen Temperaturen destillativ reinigen zu können.
- [5] Erste Ergebnisse zeigen, daß **1c** auch radikalisch initiiert polymerisiert.
- [6] a) K. Semmler, G. Szeimies, J. Belzner, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 6410; b) J. Belzner, U. Bunz, K. Semmler, G. Szeimies, K. Opitz, A.-D. Schlüter, *Chem. Ber.* 122 (1989) 397.
- [7] Hexyl(triphenyl)phosphoniumbromid ist im Handel erhältlich.
- [8] K. B. Wiberg, *Acc. Chem. Res.* 17 (1984) 379.
- [9] B. Vollmert: *Grundriss der Makromolekularen Chemie*, Bd. 1, Vollmert-Verlag, Karlsruhe 1982, S. 227.
- [10] Der \bar{P}_n -Wert von **2a** konnte nicht bestimmt werden[1c]; der \bar{P}_n -Wert von **2b** wurde zu 20 abgeschätzt[1a,b]. Es wird angenommen, daß \bar{P}_n von **2a** ebenfalls in dieser Größenordnung liegt.