

- ben siehe [7] und [3c]. MS (FAB, *m*-Nitrobenzylalkohol) von **1**: m/z 1814 ($M^+ + H$, 89%), 1815 ($M^+ + 2$, 100%); von **3b**: m/z 1471 ($M^+ + H$, 88%), 1472 ($M^+ + 2$, 100%); von **4**: m/z 1814 ($M^+ + H$, 86%), 1815 ($M^+ + 2$, 100%). MS (70 eV) von **5**: 556 (M^+ , 8%), 465 ($M^+ - C_2H_4$, 24%). R_f -Werte (SiO_2 , $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Ethanol}$ 20:1) der Methylether-Vorstufen von **1**: 0.24, von **3b**: 0.32, von **4**: 0.22, von **5**: 0.41.
- [10] Unter anderem zeigen die phenolischen Protonen aufgrund von Wasserstoffbrückenbindungen geringere Intensitäten, sind verschoben oder verschwinden völlig. Bei einer Summenformel von $C_{120}\text{H}_{98}\text{N}_6\text{O}_{12}$ für **1** und **4** überwiegen die Wirtssignale gegenüber den Gastsignalen deutlich.
- [11] Adenin-Wirte: a) K. Williams, B. Askew, P. Ballester, C. Buhr, K. S. Jeong, S. Jones, J. Rebek, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **111** (1989) 1090; b) S. Goswami, A. D. Hamilton, D. Van Engen, *ibid.* **111** (1989) 3425; c) S. C. Zimmerman, W. Wu, *ibid.* **111** (1989) 8055; Guanin-Wirte: e) A. D. Hamilton, N. Pant, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1988, 765; f) J. Rebek, Jr., *Chemtracts: Org. Chem.* **2** (1989) 337; Uracil- und Thymin-Wirte: g) A. D. Hamilton, D. Van Engen, *J. Am. Chem. Soc.* **109** (1987) 5035; h) A. V. Muehldorf, D. Van Engen, J. C. Warner, A. D. Hamilton, *ibid.* **110** (1988) 6561; Cytosin-Wirte: J. Rebek, Jr., K. S. Jeong, *ibid.* **110** (1988) 3327.
- [12] Es wurde entsprechend [13b] verfahren (Ultraschall, Zentrifugation). Guanin und Pterin sind in reinem Dichlormethan – anders als bei Zugabe der Wirtverbindungen – so schwer löslich, daß die Werte unterhalb der Fehlergrenze liegen. Die angegebenen Daten für diese beiden Gäste sind abgeschätzte Mindestwerte.
- [13] a) K. A. Connors: *Binding Constants. The Measurement of Molecular Complex Stability*, Wiley, New York 1987; b) F. Diederich, K. Dick, *J. Am. Chem. Soc.* **106** (1984) 8024.
- [14] Es muß berücksichtigt werden, daß hier die stärker gebundenen Gäste zugleich auch sehr schwer löslich sind. In diesen Fällen konkurriert das Lösungsmittel also auch weniger stark mit den Wirten.
- [15] a) W.-H. Mandeville, G. M. Whitesides, *J. Org. Chem.* **51** (1986) 3257; b) A. Harada, S. Takahashi, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1987, 527; c) M. Büchner, W. Geuder, W. K. Gries, S. Hüning, M. Koch, T. Poll, *Angew. Chem.* **100** (1988) 1611; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **27** (1988) 1553; d) V. Prelog, M. Dumić, *Helv. Chim. Acta* **69** (1986) 5.
- [16] Der Transport setzt hier zwar schneller ein, die Geschwindigkeiten gleichen sich mit der Zeit aber den Blindwerten an.
- [17] a) M. Kirch, J.-M. Lehn, *Angew. Chem.* **87** (1975) 542; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **14** (1975) 555; b) J.-M. Lehn, *Pure Appl. Chem.* **51** (1979) 979; c) J. D. Lamb, R. M. Izatt, J. J. Christensen, *Prog. Macroyclic Chem.* **2** (1981) 41.
- [18] a) K. N. Raymond, G. Müller, B. F. Matzanke, *Top Curr. Chem.* **123** (1984) 49; b) R. C. Hider, *Struct. Bonding (Berlin)* **58** (1984) 25; c) G. Winkelmann, D. van der Helm, J. B. Neilands (Hrsg.): *Iron Transport in Microbes, Plants and Animals*, VCH, Weinheim 1987.

Charakterisierung von Zwischenstufen bei Polymerisationen mit Ziegler-Katalysatoren auf MgH_2 durch CP/MAS-NMR-Spektroskopie **

Von Reinhard Benn* und Wolfram Herrmann

Ein erheblicher Teil der zahlreichen Untersuchungen zur heterogenen Katalyse^[1] handelt von der Polymerisation von α -Olefinen mit Ziegler-Katalysatoren der dritten Generation^[2]. Wenngleich es viele Vorstellungen zum Mechanismus gibt^[3], gelang ein direkter spektroskopischer Nachweis der durchlaufenden Zwischenstufen bislang nur in Einzelfällen^[4,5]. Mit MgH_2 als Trägermaterial^[6], Zirconocen- und Ethylaluminium-Komplexe als Cokatalysatoren konnten wir nun mit ¹³C-CP/MAS-NMR-Spektroskopie (CP = Cross Polarization, MAS = Magic Angle Spinning)^[7] auf dem Träger fixierte Komponenten und Zwischenstufen bei den nachfolgenden Polymerisationen von Ethylen charakterisieren.

In Toluol gelöstes $[\text{Cp}_2\text{ZrMe}_2]$ **1** reagiert mit MgH_2 unter Methanentwicklung^[8]; der Rückstand wird nach Abziehen des Lösungsmittels durch ¹³C-CP/MAS-NMR-Spektrosko-

pie charakterisiert. Außer den Signalen von **1** bei $\delta = 111$ und 31 finden sich zwei neue Signale bei $\delta = 107$ und 17 im ¹³C-NMR-Spektrum (Abb. 1). Experimente mit ¹³C-mar-

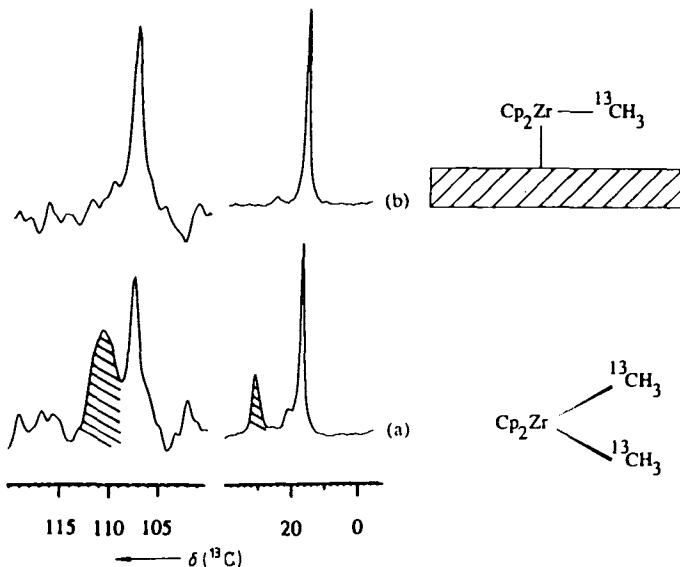


Abb. 1. ¹³C-CP/MAS-NMR-Spektren (75.5 MHz) (a) nach Beladen des Trägers MgH_2 mit $[\text{Cp}_2\text{ZrMe}_2]$ 1 (schraffierte Signale) und (b) nach Entstehen des auf dem Träger chemisch gebundenen Komplexes $[\text{Cp}_2\text{ZrMe}]$ 2 und Auswaschen der Ausgangsverbindung 1 mit Toluol. Die Methylgruppen sind ¹³C-markiert (99%). ($T = 300 \text{ K}$, Rotationsfrequenz (a) 3314 Hz und (b) 2968 Hz, Kontaktzeit 1 ms, $90^\circ(^1\text{H}) = 4.4 \mu\text{s}$).

kierten Methylgruppen in **1** bestätigen, daß die neuen Signale zu ein und derselben Spezies gehören. Aufgrund der chemischen Verschiebungen und von NQS-Experimenten (NQS = Non Quaternary Carbon Signal Suppression)^[9] werden diese Signale Cp- und Methylgruppen eines Zirconocenkomplexes zugeordnet. Das Intensitätsverhältnis (bei Proben mit natürlicher Isotopenhäufigkeit) der Signale 107:17 beträgt 10:1. Der Träger kann bis zu 5% belegt werden, wobei durch Waschen mit Toluol nur **1** vollständig entfernt werden kann. Aus all diesen Befunden schließen wir, daß die Signale bei $\delta = 107$ und 17 zu einer $[\text{Cp}_2\text{ZrMe}]$ -Spezies **2** gehören, die über Zr auf dem Träger chemisch gebunden ist. Die NMR-Daten von **2** ähneln denen des Komplexes $[(\text{Cp}_2\text{ZrMe})_2\text{O}]$, das Signal für die Methylgruppe von kationischem $[\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{thf})\text{Me}]$ liegt dagegen tieffeldverschoben bei $\delta = 38.9^{[10,11]}$. Für die Polymerisation von Ethylen mit **2** als Katalysator ist ein Cokatalysator wie $(\text{Et}_2\text{AlCl})_2$ erforderlich, bei den oben genannten ionischen Komplexen ist dieser Zusatz unnötig.

Nach Zugabe von $(\text{Et}_2\text{AlCl})_2$ zu **2** werden folgende Änderungen in den ¹³C-CP/MAS-NMR-Spektren beobachtet. Das Cp-Signal wird nach $\delta \approx 105$ verschoben und verbreitert sich ($W_{1/2} \approx 400 \text{ Hz}$). Experimente mit ¹³CH₃-markiertem **2** zeigen, daß die Intensität des Signals der Methylgruppe am Zirconiumatom bei $\delta = 17$ abnimmt und ein breites Signal bei $\delta \approx -10$ ($W_{1/2} \approx 350 \text{ Hz}$) auftritt. Dieses Signal wird einer endständigen Methylgruppe, die an Aluminium gebunden ist, zugeordnet^[12]. Zusätzlich entstehen zwei neue Signale bei $\delta = 9.3$ und 10.3. Deren Intensitäten sind unabhängig davon, ob **1** mit oder ohne ¹³C-markierter Methylgruppe eingesetzt wird. Diese Signale müssen daher von der Cokatalysator-Komponente stammen. NQS-Experimente^[9] zeigen, daß sie zu Methylgruppen gehören. Das Signal bei 9.3 ist nicht aufgelöst; der kleinere Teil der Fläche unter dem Signalpeak ist aufgrund von MAS-Experimenten ohne Kreuzpolarisation (beweglichere Gruppen haben hier inten-

[*] Prof. Dr. R. Benn, Dipl.-Chem. W. Herrmann
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung
Kaiser-Wilhelm Platz 1, W-4330 Mülheim a. d. Ruhr

[**] Herrn Prof. Dr. B. Bogdanović danken wir für die Überlassung von MgH_2 und Frau P. Philipp für die Darstellung von **1**.

sivere Resonanzsignale als unbewegliche^[13]) dem Methylkohlenstoff einer endständigen Ethylgruppe von freiem (Et_2AlCl_2) zuzuordnen (Abb. 2). Der Hauptteil der Fläche

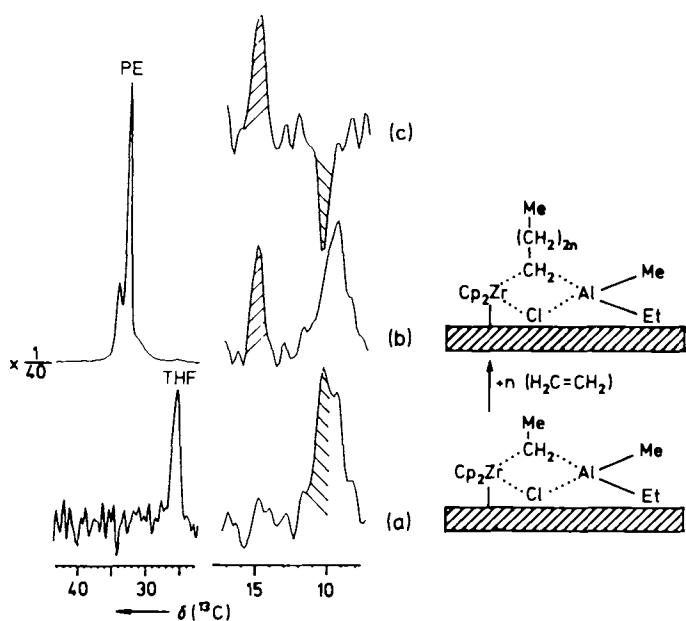


Abb. 2. ^{13}C -CP/MAS-NMR-Spektren (75.5 MHz, THF auf MgH_2 , adsorbiert als Referenz) von auf dem Träger fixierten $[\text{Cp}_2\text{ZrMe}]_2$ (a) nach Zugabe des Cokatalysators $(\text{Et}_2\text{AlCl})_2$ und (b) nach Aufkondensieren von Ethylen. (c) ist das Differenzspektrum [(b) - (a)] und zeigt, daß das Signal der Methylgruppe von $\delta = 10.3$ nach 14.8 verschoben wird. Die Intensitätsskala in der Vertikalen ist beim Polyethylen(PE)-Peak in Spektrum (b) mit dem Faktor 40 multipliziert.

unter dem Signal stammt von den Methylkohlenstoffatomen einer terminalen Ethylgruppe eines AlMeEt -Restes, der über eine $\mu\text{-Cl}$ - und $\mu\text{-CH}_2\text{Me}$ -Brücke an ein auf dem Träger fixiertes $[\text{Cp}_2\text{Zr}]$ -Fragment gebunden ist. Das Signal bei $\delta = 10.3$ wird der Methylgruppe der verbrückenden $\mu\text{-CH}_2\text{Me}$ -Gruppe dieses zweikernigen Komplexes $\{[\text{Cp}_2\text{Zr}](\mu\text{-Cl})(\mu\text{-CH}_2\text{Me})\}\text{AlMeEt}$ 3 zugeordnet. In Kontrollexperimenten ohne Zirconiumkomponente fehlt dieses Signal und Ethylen wird auch nicht polymerisiert. Zweikernige Komplexe mit $[\text{Cp}_2\text{Zr}]$ - und (AlR_2) -Einheiten, die über Cl - und Alkyl-Gruppen verbrückt sind, wurden schon früher als Zwischenstufen in Polymerisationen in homogener Phase diskutiert^[14].

Proben von 3 wurden mit dosierten Mengen Ethylen bei 77 K umgesetzt und anschließend langsam auf 300 K erwärmt^[15]. Im Verlauf dieser Reaktion wurden ^{13}C -CP/MAS-NMR-Spektren aufgenommen. Diese zeigen, daß Polyethylen gebildet wird und das Signal des Methylkohlenstoffatoms der Alkylbrücke bei $\delta = 10.3$ zugunsten eines neuen Signals bei 14.8 verschwindet. Dieses neue Signal wird der endständigen Methylgruppe von linearem Polyethylen zugeordnet. Dessen Methylsignale liegen entsprechend der orthorombischen und monoklinen Modifikation von Polyethylen^[16] bei $\delta = 34.1$ und 32.7. Die Bildung von Polyethylen kann durch Insertion von Ethylenmolekülen in die Zirconium- $\mu\text{-CH}_2\text{Me}$ -Bindung verstanden werden^[17]. Die Aktivität des untersuchten Systems bei 310 K beträgt hochgerechnet ca. 50 kg Polyethylen/(mol_z, h bar) und liegt damit in der Größenordnung von verwandten homogenen Systemen^[18].

Experimente, bei denen Cp_2ZrCl_2 1a als Zirconiumkomplex eingesetzt wird, stützen die obige Interpretation. 1a reagiert mit MgH_2 zu einer auf dem Träger gebundenen Spezies

mit einem Cp-Signal bei $\delta = 103$ (vermutlich Cp_2ZrCl). Zugabe von $(\text{Et}_2\text{AlCl})_2$ erzeugt kein Signal bei $\delta = 10.3$ (CH_2Me -Brücke) und die Polymerisation von Ethylen ist vernachlässigbar. Wird jedoch $(\text{Et}_3\text{Al})_2$ als Cokatalysator eingesetzt, beobachtet man wie bei 3 ein Cp-Signal bei $\delta \approx 105$ und ein Methylsignal bei $\delta = 10.3$. Dieses System ist wiederum polymerisationsaktiv.

3 polymerisiert auch Propen, jedoch werden im ^{13}C -CP/MAS-NMR-Spektrum nur ataktische Oligomere gefunden. Im Falle von alkylsubstituierten Zirconocenkomplexen wird ein Chiralitätszentrum direkt am Übergangsmetallatom generiert^[19]. Da im Festkörper die Barriere für die Cp-Rotation wesentlich höher als in Lösung ist^[20], könnten diese Systeme für die stereospezifische Polymerisation von α -Olefinen^[21] in heterogener Phase von Interesse sein.

Eingegangen am 20. Oktober 1990 [Z 4244]

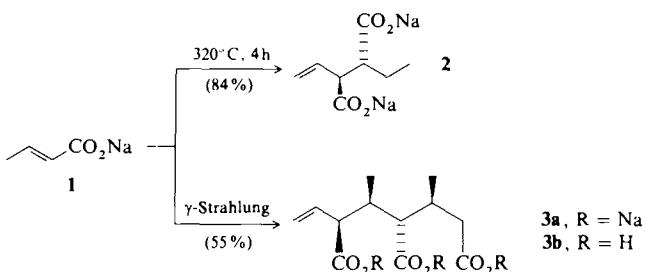
- [1] Y. Iwasawa, B. C. Gates, *CHEMTECH.* 19 (1989) 173–181; J. M. Bassett (Hrsg.): *Surface Organometallic Chemistry: Molecular Approaches to Surface Catalysis*, Kluwer, Dordrecht 1988; F. R. Hartley: *Supported Metal Complexes: A New Generation of Catalysts*, Reidel, Boston 1985.
- [2] T. Kei, K. Soga (Hrsg.): *Catalytic Polymerization of Olefins*, Elsevier, Amsterdam 1986; D. L. Myers, J. H. Lundsford, *J. Catal.* 99 (1986) 140.
- [3] P. Cossee, *J. Catal.* 3 (1964) 80; E. J. Arlman, *ibid.* (1964) 89; M. L. H. Green, *Pure Appl. Chem.* 50 (1978) 27; M. Brookhart, M. L. H. Green, *J. Organomet. Chem.* 250 (1983) 395.
- [4] D. Hedden, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* 110 (1988) 1647; W. C. Finch, R. D. Gillespie, D. Hedden, T. J. Marks, *ibid.* 112 (1990) 6221, zit. Lit.
- [5] J. J. Eisch, A. M. Piotrowski, S. K. Brownstein, E. J. Gabe, F. L. Lee, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 7219.
- [6] E. Kinkelin, G. Fink, B. Bodganović, *Makromol. Chem. Rapid Commun.* 7 (1986) 85.
- [7] C. A. Fyfe: *Solid State NMR for Chemists*, CFC Press, Guelph, Ontario, Canada 1983; B. C. Gerstein, C. R. Dybowski: *Transient Techniques in NMR of Solids*, Academic Press, Orlando, FL, USA 1985.
- [8] 1 reagiert auch mit MgH_2 unter ^{13}C -CP/MAS-NMR-Bedingungen im Rotor quantitativ zu 2 und Methan ($\delta = -11.1$, $W_{1/2} = 18$ Hz, $^1\text{J}(\text{CH}) = 122$ Hz), $\delta(\text{CH}_3)_\text{obs} = -11.53$, vgl. D. Denney, V. M. Mastikhin, S. Namba, J. Turkevich, *J. Phys. Chem.* 82 (1978) 1752.
- [9] S. J. Opella, M. H. Frey, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 5854.
- [10] $\{[\text{Cp}_2\text{ZrMe}]_2\}_2$ vgl. W. E. Hunter, D. C. Hrcic, R. V. Bynum, R. A. Penttila, J. L. Atwood, *Organometallics* 2 (1983) 750; $[\text{Cp}_2\text{Zr}^\bullet(\text{thf})\text{Me}]$ vgl. R. F. Jordan, W. E. Dasher, S. F. Echols, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 1718; R. F. Jordan, C. S. Bajgar, R. Willett, B. Scott, *ibid.* 108 (1986) 7410; R. F. Jordan, C. S. Bajgar, W. E. Dasher, A. L. Rheingold, *Organometallics* 6 (1987) 1041; G. G. Hlatky, H. W. Turner, R. R. Eckman, *J. Am. Chem. Soc.* 111 (1989) 2728; K. H. Dahmen, D. Hedden, R. L. Burwell, T. J. Marks, *Langmuir* 4 (1988) 1212; M. Bochmann, A. J. Jaggar, J. C. Nicholls, *Angew. Chem.* 102 (1990) 830; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 29 (1990) 780; R. F. Jordan, P. K. Bradley, N. C. Baenziger, R. E. La Pointe, *J. Am. Chem. Soc.* 112 (1990) 1289, zit. Lit.
- [11] Die Natur der Bindung von $[\text{Cp}_2\text{ZrMe}]$ auf dem Träger ist nicht geklärt. Experimente mit $\text{Mg}(\text{OH})_2$, mit aus den Elementen hergestelltem MgH_2 und mit gelöstem MgH_2 sprechen gegen eine Zr-O-Mg-Spezies, so daß 2 über $\mu\text{-H}$ -Brücken oder über eine Zr-Mg-Bindung ähnlich wie in $[\text{Cp}(\text{n}_3\text{C}_5\text{H}_5)\text{Co-MgBr}(\text{thf})_2]$ (vgl. K. Jonas, G. Koepke, C. Krüger, *Angew. Chem.* 98 (1986) 901; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 923) auf dem Träger gebunden sein könnte.
- [12] Charakteristischer als durch seine chemische Verschiebung wird ein Al-Me- von einem Mg-Me-Fragment durch die Quadrupol-induzierte Linienverbreiterung unterschieden, vgl. P. J. Toscano, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 653.
- [13] G. E. Maciel, J. F. Haw, I. Chuang, B. L. Hawkins, T. A. Early, D. R. McKay, L. Petrakis, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 5529.
- [14] F. Patat, H. Sinn, *Angew. Chem.* 70 (1958) 496. Verwandte Spezies, die durch Röntgenstrukturanalyse nachgewiesen wurden: $[\text{Cp}_2\text{Zr}(\mu\text{-Cl})(\mu\text{-CH}_2\text{CHR})\text{AlEt}_2]$ W. Kaminsky, J. Kopf, H. Sinn, H. J. Vollmer, *Angew. Chem.* 88 (1976) 688; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 15 (1976) 629; $[\text{Cp}_2\text{M}(\mu\text{-Me}), \text{AlMe}_2]$ J. Holton, M. F. Lappert, G. R. Scallary, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1976, 425. Zu fünffach koordinierten Zirconocen vgl. S. B. Jones, J. L. Peterson, *Inorg. Chem.* 20 (1981) 2889; W. K. Kot, N. M. Edelstein, A. Zalkin, *ibid.* 26 (1987) 1339.
- [15] Nur das heterogene Dreikomponentensystem $\text{MgH}_2[\text{Cp}_2\text{ZrMe}_2]/(\text{AlEt}_2\text{Cl})$ ist polymerisationsaktiv. Dessen Filtrat polymerisiert erst nach erneutem Zusatz von MgH_2 .
- [16] D. L. Van der Hart, F. Khouri, *Polymer* 25 (1984) 1589; I. Ando, T. Sorita, T. Yamanobe, T. Komoto, H. Sato, K. Deguchi, M. Imanari, *ibid.* 26 (1985) 1865.

- [17] C. A. Jolly, D. S. Marynick, *J. Am. Chem. Soc.* **111** (1989) 7968.
[18] H. J. Sinn, W. Kaminsky, *Adv. Organomet. Chem.* **18** (1980) 99.
[19] G. Erker, T. Mühlenbernd, A. Rufinska, R. Benn, *Chem. Ber.* **120** (1987) 507.
[20] R. Benn, H. Grondorf, R. Nolte, G. Erker, *Organometallics* **7** (1988) 777; R. Benn, H. Grondorf, G. Erker, R. Ault, R. Nolte, *ibid.* **9** (1990) 2493.
[21] J. A. Ewen, *J. Am. Chem. Soc.* **106** (1984) 6355; W. Kaminsky, K. Küller, H. H. Brintzinger, F. R. W. P. Wild, *Angew. Chem.* **97** (1985) 507; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **24** (1985) 507; P. Pino, P. Cioni, J. Wei, *J. Am. Chem. Soc.* **109** (1987) 6189; G. Erker, R. Nolte, Y.-H. Tsay, C. Krüger, *Angew. Chem.* **101** (1989) 642; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **28** (1989) 628; W. Kaminsky, R. Spielh, *Makromol. Chem.* **190** (1990) 515.

Stereospezifische, durch γ -Strahlung induzierte Trimerisierung von kristallinem Natrium-*trans*-2-butenoat **

Von Graciela C. Diaz de Delgado, Kraig A. Wheeler,
Barry B. Snider und Bruce M. Foxman*

Die Entdeckung von Stoffklassen, die Feststoffreaktionen zugänglich sind, und die Aufklärung der Prinzipien, die ihr Reaktionsverhalten steuern^[1], sind eine Herausforderung. In günstigen Fällen kann die Bestrahlung oder Thermolyse von Kristallen zu ungewöhnlichen, stereospezifischen, intermolekularen Reaktionen führen, welche in Lösung nicht ablaufen. Seit einigen Jahren untersuchen wir die Feststoffreaktivität von Metallsalzen ungesättigter Carbonsäuren^[2]. Die ungewöhnliche thermische Reaktivität von Natrium-*trans*-2-butenoat **1**^[3] erregte daher unser Interesse. Erhitzt man **1** 4 h auf 320 °C, entsteht stereospezifisch in einer einzigartigen En-Reaktion das Dicarboxylat **2** in hoher Ausbeute^[3]. Die hohe thermische Reaktivität des Feststoffes **1** lässt auf kurze C=C···C=C-Abstände innerhalb des Kristallgitters schließen^[4]. Wir erwarten deshalb auch bei der Behandlung von **1** mit γ -Strahlen interessante Feststoffreaktionen.



Setzt man **1** einer Strahlendosis von 15–20 Mrad aus einer ^{60}Co -Strahlungsquelle aus, so erhält man ein Gemisch, welches zu 75–80 % aus einem von acht möglichen Diastereomeren des Trinatriumsalzes der 2,4-Dimethyl-6-hepten-1,3,5-tricarbonsäure **3a** besteht. Der Umsatz beträgt 70–80 %. Die GC-Analyse der Methylester des Rohprodukts zeigt als Hauptprodukte die Verbindung **3a**, ein Kopf-Schwanz-Dimer^[5] und zwei Trimere im Verhältnis 12:2:1:1. Das Kopf-Kopf-Dimer **2** wurde, im Gegensatz zur thermischen Reaktion, nicht gebildet. Nach Lösen des bestrahlten Feststoffes in Wasser und anschließender Neutralisation mit Salzsäure fällt in 50–55 % Ausbeute ein Niederschlag aus,

der nach ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren und in Übereinstimmung mit der GC-Analyse der Methylester zu über 90 % aus der Tricarbonsäure **3b** besteht. Die Strukturzuordnung von **3b** erfolgte ebenfalls ^1H - und ^{13}C -NMR-spektroskopisch und wurde durch eine Röntgenstrukturanalyse^[6] bestätigt, die auch die Konfigurationsbestimmung der vier chiralen Zentren ermöglichte (2*R*,3*R*,4*S*,5*R*, Abb. 1). Die selektive

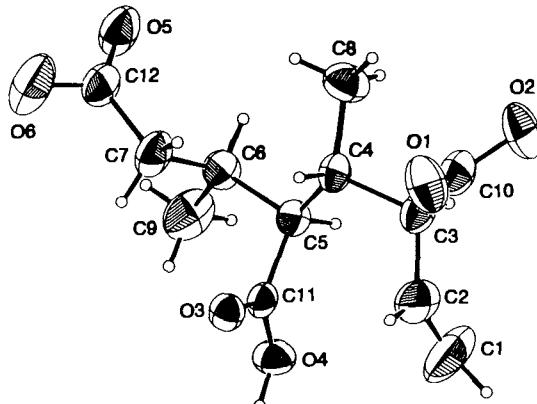


Abb. 1. Struktur von **3b** im Kristall (Schwingungsellipsoide mit 50 % Wahrscheinlichkeit, H-Atome der Übersichtlichkeit halber weggelassen).

Bildung eines Trimmers ist präzedenzlos. Feststoffreaktionen olefinischer Monomere führen normalerweise zur Polymerisation^[7–10] oder Dimerisierung wie bei der Thermolyse von **1** oder der klassischen Reaktion von Zimtsäurederivaten bei UV-Bestrahlung^[4a]. Dies ist unseres Wissens die erste effiziente Feststoffsynthese einer Molekülverbindung mit Hilfe von ionisierender Strahlung^[11]. Diese Reaktion ist um so bemerkenswerter, als sie auch stereospezifisch ist und das Produkt nicht in Lösung^[5, 12–14], durch Thermolyse oder UV-Bestrahlung von **1** hergestellt werden kann. Bei der γ -Bestrahlung olefinischer Monomere im festen Zustand oder in Lösung entstehen Polymere oder Oligomere mit geringer, bestenfalls unvollständiger stereochemischer Kontrolle^[7, 15]. Stereochemisch einheitliche Triaden wurden bei der Feststoffpolymerisation von Bariummethacrylat^[7a] und Methacrylsäure^[7b] beobachtet. Die Trimerisierung von **1** ist daher ein ausgezeichnetes Modell für die ersten Schritte der Oligomerbildung bei Polymerisationsreaktionen in fester Phase.

Pulverdiagramme zeigen, daß mit der Trimerisierung zumindest ein Übergang vom kristallinen zum polykristallinen Zustand einhergeht, während bei der Polymerisation ähnlicher Verbindungen^[7–10] amorphe Produkte entstehen.

Die Kenntnis der Kristallstruktur von **1** würde wesentlich zum Verständnis des Verlaufs thermischer^[3] und strahlungsinduzierter Feststoffreaktionen beitragen. Leider gelang es weder uns noch anderen Arbeitsgruppen^[16], geeignete Kristalle für die Röntgenstrukturanalyse zu züchten. Kürzlich erhielten wir Kristalle von **1** aus einer DMSO/H₂O Lösung (DMSO = Dimethylsulfoxid) die jedoch durch „mosaic spread“ charakterisiert waren. Die Auswertung der Weissenberg-Aufnahmen dieser sehr dünnen, zerbrechlichen Kristalle lassen auf ein monoklines Kristallsystem schließen (Raumgruppe $P2_1$ oder $P2_1/m$, mit $a = 28.35$, $b = 5.28$, $c = 3.47 \text{ \AA}$; $\beta = 93.0^\circ$). Die ungewöhnlich kurze *c*-Achse erfordert formal C=C···C=C-Abstände $\leq 3.47 \text{ \AA}$, was offensichtlich für die Reaktivität dieser Verbindung entscheidend ist.

Ein möglicher Mechanismus zur Bildung des Kopf-Schwanz-Trimers wäre eine strahlungsinduzierte anionische Kettenreaktion (Abb. 2). Die γ -Bestrahlung von **1** könnte zum Verlust eines allylischen Protons unter Bildung des

* Prof. B. M. Foxman, G. C. D. de Delgado, K. A. Wheeler,

Prof. B. B. Snider

Department of Chemistry, Brandeis University

P.O. Box 9110, Waltham, MA 02254-9110 (USA)

** Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation (DMR-8812427) gefördert.