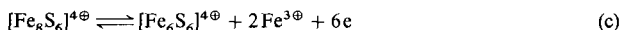


gen, indem es die gebildeten Eisen(III)-Ionen komplexiert. Eine N₂-Reduktion in einem derartigen zweikernigen Komplex steht nicht im Widerspruch zu den bisher synthetisierten Modellkomplexen (siehe besonders^[19] sowie zu verbrückten Clustern^[20]).



Arbeitsvorschrift

Alle Arbeiten wurden unter N₂ in wasserfreien, N₂-gesättigten Lösungsmitteln durchgeführt. BTEA: Benzyltriethylammonium; BTBA: Benzyltri-*n*-butylammonium.

1: 0.933 g (0.75 mmol) (BTEA)₂[Fe₄S₄I₄], 0.353 g (0.25 mmol) (BTBA)₂[Fe₄S₄I₄] und 0.381 g (1.5 mmol) I₂ werden in 150 mL CH₂Cl₂ 15 min unter Eigendruck auf ca. 50 °C erhitzt. Nach Abkühlen und Zugabe einer Lösung von 1.119 g (1 mmol) (BTBA)₂[NiI₄] in 60 mL CH₂Cl₂ wird dieser Vorgang wiederholt. Die Kristallisation setzt nach 3–4 h ein und ist nach ca. 12 h vollständig. Durch eine grobe Fritte wird von wenig feinpulverigem Niederschlag getrennt. Man erhält so 0.35 g (72 %) von **1**; (befriedigende Analysen von allen Elementen). Die Verwendung unterschiedlicher Kationen ist für die Kristallisation von reinem **1** erforderlich.

Eingegangen am 19. Februar 1991 [Z4452]

CAS-Registry-Nummern:

(BTEA)₂[Fe₄S₄I₄], 133870-49-2; (BTBA)₂[Fe₄S₄I₄], 133870-50-5; (BTBA)₂[NiI₄], 133870-51-6.

- [1] G. Henkel, H. Strasdeit, B. Krebs, *Angew. Chem.* **94** (1982) 204; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **21** (1982) 201; *Angew. Chem. Suppl.* 1982, 489; R. H. Holm, *Chem. Soc. Rev.* **10** (1981) 455; H. Strasdeit, B. Krebs, G. Henkel, *Inorg. Chem.* **23** (1984) 1816.
- [2] S. Pohl, W. Saak, *Angew. Chem.* **96** (1984) 886; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **23** (1984) 907.
- [3] P. E. Bishop, D. M. L. Jarlenski, D. R. Hetherington, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **77** (1980) 7342; R. N. Pau, L. A. Mitchenell, R. L. Robson, *J. Am. Chem. Soc.* **171** (1989) 124; J. R. Chisnell, R. Premakumar, P. E. Bishop, *J. Bacteriol.* **170** (1988) 27; B. K. Burgess, *Chem. Rev.* **90** (1990) 1377.
- [4] G. Christou, K. S. Hagen, R. H. Holm, *J. Am. Chem. Soc.* **104** (1982) 1744; G. Christou, K. S. Hagen, J. K. Bashkin, R. H. Holm, *Inorg. Chem.* **24** (1985) 1010.
- [5] D. Fenske, J. Hachgenei, J. Ohmer, *Angew. Chem.* **97** (1985) 684; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **24** (1985) 706.
- [6] V. Rajamani, C. T. Prewitt, *Can. Mineral.* **12** (1973) 178.
- [7] H. T. Evans Jr., J. R. Clark, *Am. Mineral.* **66** (1981) 376.
- [8] S. C. Lee, R. H. Holm, *Angew. Chem.* **102** (1990) 868; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **29** (1990) 840.
- [9] B. S. Tani, *Am. Mineral.* **62** (1977) 817, zit. Lit.
- [10] J. K. Burdett, G. J. Miller, *J. Am. Chem. Soc.* **109** (1987) 4081; siehe auch: G. G. Hoffman, J. K. Bashkin, M. Karplus, *ibid.* **112** (1990) 8705.
- [11] S. Ciurli, S. Yu, R. H. Holm, *J. Am. Chem. Soc.* **112** (1990) 8169.
- [12] W. Saak, S. Pohl, *Z. Naturforsch. B40* (1985) 1105; W. Saak, G. Henkel, S. Pohl, *Angew. Chem.* **96** (1984) 153; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **23** (1984) 150.
- [13] **1** kristallisiert tetragonal *I*4/m, *a* = 1632.7(1), *c* = 1458.0(1) pm, *V* = 3886.6 × 10⁶ pm³, *Z* = 2, *ρ*_{ber.} = 2.081 g cm⁻³, MoKα-Strahlung, 2θ_{max} = 48°, 1460 unabhängige Reflexe, beobachtet (*I* > 2σ(*I*)) 1100, Zahl der Variablen 95, empirische Absorptionskorrektur (*ψ*-scan), *R* = 0.045, *R*_w = 0.040 – Programm: G. M. Sheldrick, *SHELX-76* (Program for Crystal Structure Determination), Cambridge, England 1976; *SHELXS-86*, Göttingen 1986; Zeichnung: E. Keller, *SCHAKAL 86*, Freiburg 1986. Die Verfeinerung der Fe/Ni-Position erfolgte mit den Besetzungsfaktoren 0.375 (Fe) und 0.625 (Ni). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-55273, der Autoren und des Zeitschriftenzitates angefordert werden.
- [14] Werte aus Strukturbestimmungen mit unterschiedlichen Kationen siehe: S. Pohl, W. Saak, *Z. Naturforsch. B43* (1988) 457.
- [15] L. D. Lower, L. F. Dahl, *J. Am. Chem. Soc.* **98** (1976) 5046.
- [16] D. Fenske, R. Basoglu, J. Hachgenei, F. Rogel, *Angew. Chem.* **96** (1984) 160; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **23** (1984) 160.
- [17] J. W. Lauher, *J. Am. Chem. Soc.* **100** (1978) 5305.
- [18] J. Imperial, T. R. Hoover, M. S. Madden, P. W. Ludden, V. K. Shah, *Biochemistry* **28** (1989) 7796, zit. Lit.
- [19] D. Sellmann, W. Soglowek, F. Knock, M. Moll, *Angew. Chem.* **101** (1989) 1244; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **28** (1989) 1271.
- [20] D. Coucouvanis, *Acc. Chem. Res.* **24** (1991) 1.

Optisch aktive „Stereokomplexe“ von Hauptketten-chiralen isotaktischen Polymethylmethacrylaten**

Von Günter Wulff* und Joachim Petzoldt

Professor Leonhard Birkofer zum 80. Geburtstag gewidmet

Die Möglichkeit des Auftretens von optischer Aktivität bei linearen Vinyl- und Vinylidenpolymeren aufgrund der Konfiguration oder Konformation der Hauptkette wird seit langem diskutiert^[1]. Ein interessantes Problem werfen dabei isotaktische Ketten wie **1** auf. Bei unterschiedlichen Endgruppen sind solche Ketten im Prinzip chiral, jedoch ist bei längeren Ketten dieser Unterschied zu vernachlässigen, so daß solche Ketten sich wie *meso*-Formen verhalten sollten und man in Abhängigkeit von der Molmasse fast keine oder eine nur sehr geringe optische Aktivität erwartet. Sie können daher als „kryptochiral“^[2] bezeichnet werden.

Durch die anionische Polymerisation von Tritylmethacrylat in Gegenwart chiraler Katalysatoren nach Okamoto et al.^[3] erhält man isotaktische Polymere mit hoher optischer Aktivität, die als stabile, einsinnige (atropisomere) Helices vorliegen. Nach Ersatz des Trityl- gegen den sehr viel kleineren Methylrest geht das Polymer in eine Knäuelkonformation über, wobei die optische Aktivität nahezu verschwindet (Restdrehungen $[\alpha]_{546}^{20} < 1.2$)^[3]. Nach Untersuchungen der bei dieser Polymerisationsreaktion gebildeten Oligomere^[4] entstehen die stereogenen Zentren in der Hauptkette jedoch mit hoher asymmetrischer Induktion und mit einheitlicher Absolutkonfiguration. Mit Verbindungen dieser Art stehen also erstmalig Modelle zur Untersuchung enantiomerenreiner, kryptochiraler isotaktischer Ketten zur Verfügung.

Wir haben nun in derartigen enantiomerenreinen oder -angereicherten isotaktischen Polymethylmethacrylaten (PMMA) die Kettenenden R¹ und R² variiert, um deren Einfluß auf die optische Aktivität zu untersuchen. Außerdem haben wir versucht, neben dem Einfluß der Konfiguration auch den Einfluß der Konformation auf die optische Aktivität zu untersuchen. Isotaktisches PMMA kann in helicale Konformationen übergehen, wobei bei gleichen Kettenenden (*meso*-Form) die (+)- und die (–)-Helix mit gleicher Wahrscheinlichkeit gebildet werden sollten. Ist aber durch verschiedenartige Kettenenden die Helix-Bildung von einem Kettenende her begünstigt, sind (+)- und (–)-Helix bei enantiomerenreinen Ketten diastereomer zueinander und ein bestimmter Helix-Sinn sollte bevorzugt auftreten.

Aus den entsprechenden optisch aktiven Polytritylmethacrylaten (PTMA) (siehe Tabelle 1) wurden Polymethylmethacrylate mit Diphenylmethyl- und Wasserstoff (**2a**) sowie mit ataktischem Polystyrol und Wasserstoff (Blockcopolymer **3a**) als Endgruppen hergestellt. In beiden Fällen zeigten die tritylierten Polymere **2b** und **3b** starke optische Drehungen ($[\alpha]_{546}^{20}$ 389 – 453), während in den Methylestern **2a** und **3a** lediglich Restdrehungen von 0.4–1.9 auftraten. Diese Drehungen sind zum Teil nahe der Nachweisgrenze und gehen auf die Konfiguration der Ketten zurück. Durch Wahl des Katalysators (+)- und (–)-2,3-Dimethoxy-1,4-bis(dimethylamino)butan ((+)- und (–)-DDB) konnten

[*] Prof. Dr. G. Wulff, Dipl.-Chem. J. Petzoldt
Institut für Organische Chemie und
Makromolekulare Chemie der Universität
Universitätsstraße 1, W-4000 Düsseldorf.

[**] Zur Chiralität von Polyvinylverbindungen, 14. Mitteilung. Diese Arbeit wurde vom Ministerium für Wissenschaft und Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen und vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Für wertvolle Hinweise danken wir Herrn Prof. Dr. G. Challa, Universität Groningen. – 13. Mitteilung: G. Wulff, Y. Wu, *Makromol. Chem.* **191** (1990) 3005.

Tabelle 1. Molmassen und optische Drehung der neu hergestellten Polymere.

Polymer[a]	Nr.	M_n [b]			R=Trityl[c]	$[\alpha]_{546}^{20}$ R=Methyl[c]	R=Methyl als Stereokomplex[d]
		R=Trityl PTMA-Anteil	R=Methyl PMMA-Anteil	Styrolanteil			
(+)-2	1	15000	4700	—	+422	0.9 ± 0.2	-3.0 ± 0.1
(-)-2	2	17800	5600	—	-412	-0.7 ± 0.2	+1.6 ± 0.2
(+)-2	3	20000	6300	—	+429	+0.6 ± 0.2	-2.7 ± 0.2
(+)-2	4	24300	7600	—	+439	+0.6 ± 0.2	-2.5 ± 0.2
(+)-2	5	26800	8300	—	+422	+0.4 ± 0.2	-1.7 ± 0.1
3	1	19400	5900	5800	0	0 ± 0.2	0 ± 0.2
(-)-3	2	12500	3800	7500	-402	-1.4 ± 0.4	-7.4 ± 0.3
(+)-3	3	14800	4500	6800	+438	+1.4 ± 0.2	+9.9 ± 0.3
(+)-3	4	15700	4800	6800	+453	+0.7 ± 0.3	+9.9 ± 0.3
(-)-3	5	16100	4900	8300	-389	-1.9 ± 0.4	-11.6 ± 0.3

[a] In der Legende und im laufenden Text werden die Polymere 2 und 3 mit R=Methyl durch ein nachgestelltes a, die mit R=Trityl durch ein nachgestelltes b gekennzeichnet. Polymer 2b wurde durch anionische Polymerisation von Tritylmethacrylat mit Diphenylmethylolithium/(+)- oder (-)-2,3-Dimethoxy-1,4-bis(dimethylamino)butan ((+)- oder (-)-DDB) in Toluol bei -78°C hergestellt. Die Blockcopolymere 3 [7] erhielt man durch anionische Polymerisation von Styrol mit *n*-Butyllithium/(+)- oder (-)-DDB in Toluol bei -20°C und anschließende Weiterpolymerisation bei -78°C nach Hinzufügen von Tritylmethacrylat. Im Fall von 3 (Nr. 1) wurde mit *n*-Butyllithium/Tetramethylethyldiamin gestartet. [b] Zahlenmittel der Molmasse im Polytritylmethacrylat (PTMA)- Polymethylmethacrylat (PMMA)- und Polystyrol-Anteil. Die Werte sind an den Methylestern durch NMR-Untersuchung und Gelpermeationschromatographie (gegen Polystyrolstandards) bestimmt worden. [c] Angegeben sind die auf den Gewichtsanteil von PTMA oder PMMA bezogenen spezifischen optischen Drehungen. 2b und 3b in THF, $c = 0.4 - 0.6$; 2a in Benzol, $c = 0.33$; 3a in Benzol, $c = 0.15$. Die Fehlerbreiten beziehen sich auf die Meßgenauigkeit des Polarimeters. [d] Die Stereokomplexe wurden mit syndiotaktischem PMMA ($M_n = 35000$) nach [6] hergestellt. Gleichgewichtsverhältnis syndiotaktisches PMMA zu 2a oder zu 3a 4:1. Gesamtkonzentration in Benzol 2 Gew. %.

die Polymere 2 und 3 sowohl mit positiver wie mit negativer Drehung erhalten werden.

Um die Ketten in nennenswertem Umfang in Helices zu überführen, wurden „Stereokomplexe“ mit achiralen syndiotaktischen PMMA-Ketten hergestellt. In solchen Stereokomplexen befindet sich die isotaktische PMMA-Kette als eng gefaltete innere Helix in einer 9/1-Doppelhelix mit syndiotaktischem PMMA^[5]. Die Komplexbildung in Benzol oder Toluol ließ sich NMR-spektroskopisch^[6] nachweisen (etwa 40% der isotaktischen Kette komplexiert) und zeigte die erwartete Temperaturabhängigkeit. Bis etwa 70°C verschwindet allmählich die auf Komplexbildung zurückgeführte optische Aktivität und es bleibt lediglich die auf der Konfiguration beruhende Restdrehung zurück.

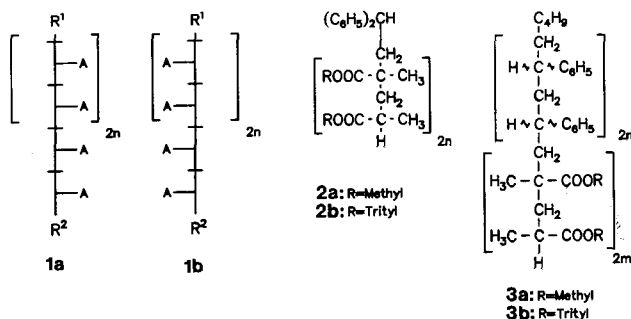


Tabelle 1 zeigt die durch Komplexbildung erzielten optischen Drehungen. Diese sind bei den Polymeren 2a (R = Methyl) im Betrag um den Faktor 2.3 bis 4.5 größer als bei den unkomplexierten, während bei dem Blockcopolymer 3a die Verstärkung z. T. mehr als das Zehnfache beträgt. Bemerkenswert ist dabei, daß bei gleicher Absolutkonfiguration in der Kette von 2a und 3a (R=Methyl) sowie gleichem Drehsinn von 2b und 3b und der unkomplexierten Polymere 2a und 3a sich nur bei den Homopolymeren 2a das Vorzeichen der Drehung durch die Komplexbildung umkehrt. Das bedeutet, daß die Helices der komplexierten Polymere 2a und 3a entgegengesetzten Drehsinn aufweisen müssen, daß also z. B. die Helixbildung in 2a am Diphenylmethylende, in 3a dagegen am H-Ende beginnen könnte.

Die Untersuchungen zeigen also, daß auch ein großer Unterschied der Kettenenden in isotaktischen Polymeren nicht

ausreicht, um nennenswerte optische Aktivität aufgrund der Konfiguration der Hauptkette hervorzurufen. Die in der Polymerstruktur inhärent vorhandene Chiralität (Kryptochiralität) kann jedoch durch den Übergang in eine chirale Überstruktur sichtbar gemacht werden. Leider ist es mit der beschriebenen Methodik bisher noch nicht möglich, auch entsprechende Polymere mit wesentlich höheren Molmassen herzustellen, um die Molmassenabhängigkeit der optischen Aktivität in weiterem Rahmen zu studieren.

Eingegangen am 11. Februar 1991 [Z4436]

- [1] M. Farina, *Top. Stereochem.* 17 (1987) 1; G. Wulff, *Angew. Chem.* 101 (1989) 22; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 28 (1989) 21.
- [2] K. Mislow, P. Bickart, *Isr. J. Chem.* 15 (1976/77) 1.
- [3] Y. Okamoto, K. Suzuki, K. Ohta, K. Hatada, H. Yuki, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 4763.
- [4] G. Wulff, R. Sczepan, A. Steigel, *Tetrahedron Lett.* 27 (1986) 1991; Y. Okamoto, E. Yashima, T. Nakano, K. Hatada, *Chem. Lett.* 1987 759.
- [5] G. Challa, E. Schomaker, *Macromolecules* 22 (1989) 3337.
- [6] J. Spevacek, B. Schneider, *Makromol. Chem.* 175 (1974) 2939; R. Sczepan, *Dissertation*, Universität Düsseldorf 1985.

Vierringöffnung eines Cyclobutabenzolkomplexes unter sehr milden Bedingungen**

Von Hans G. Wey und Holger Butenschön*

Professor Paul Binger zum 60. Geburtstag gewidmet

Vierringanelierte Cyclopentadienyl- und Arenkomplexe interessieren wegen ihrer Ringöffnungsreaktionen zu nicht planaren Di-*exo*-methylen-Verbindungen und sukzessiver stereoselektiver Cycloadditionen mit Dienophilen. Bisher sind nur zwei derartige Reaktionsfolgen bekannt: Ein η^5 -(Bicyclo[3.2.0]hepta-1,3-dienyl)cobalt(I)-Komplex reagierte

[*] Dr. H. Butenschön, Dr. H. G. Wey
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung
Kaiser-Wilhelm-Platz 1, W-4330 Mülheim an der Ruhr 1

[**] H. G. W. dankt der Max-Planck-Gesellschaft für ein Promotionsstipendium, H. B. dem Verband der Chemischen Industrie für ein Liebig-Stipendium. Wir danken Herrn M. Brands für Hilfe bei der Reinigung von 6 sowie Herrn Prof. Dr. G. Wilke für sein förderndes Interesse.