

Anion!). Die Ionen  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{N}_3^-$  und  $\text{NO}_3^-$  (in **1**, **2** bzw. **4**) scheinen förmlich trotz Fixierung (d. h. ohne Fehlordnung) im Hohlraum zu „schweben“ (Abb. 1 und 3) und sind nicht integraler Bestandteil der Clusterhülle, z. B. durch Bildung starker kovalenter V–O(Zentrum)-Bindungen,<sup>[10]</sup> wie bei klassischen Hetero-/Isopolyanionen<sup>[11]</sup> (Beweis: Abstandsdaten z. B. in Abb. 2, aber auch die geringe Halbwertsbreite der  $\nu_3(\text{F}_2) = \nu_{\text{as}}(\text{Cl}-\text{O})$ -Bande; entsprechendes gilt für das  $\text{NO}_3^-$ -Ion in **4** mit extrem geringer Halbwertsbreite der  $\nu_3(\text{E}''') = \nu_{\text{as}}(\text{N}-\text{O})$ -Bande im Vergleich zu bekannten Daten<sup>[12]</sup>). In diesem Zusammenhang ist auch wichtig, daß die vier terminal an den  $\{\text{V}_4\text{O}_4\}$ -Kubus gebundenen O-Atome (V–O; 161–166 pm) innerhalb der Clusterschale oder der  $\{\text{V}_{11}\text{O}_{27}\}$ -Fragment-Clusterschalen von **3** keine signifikante Bindung zu den V-Atomen der Schale (V···O > 254 pm) zeigen, da die V–O-Bindungen sonst länger sein sollten.

Abschließend soll erwähnt werden, daß die Punktgruppe der Clusterschalen von **1** und **2**, d. h. bei hochsymmetrischem Templat, einer Untergruppe der Punktgruppe des letzteren (z. B.  $T_d$ - bzw.  $D_{3h}$ -Symmetrie) entspricht. Das hier diskutierte Phänomen veranlaßt uns, vorsichtig auch von einer „induzierten Selbstorganisation“ zu sprechen<sup>[2, 13, 14]</sup>.

### Experimentelles

**1:** Eine Lösung von 16,0 g (69,65 mmol)  $\text{NEt}_4\text{ClO}_4$  in 250 mL  $\text{H}_2\text{O}$  wird mit 6,6 g (3,11 mmol) frisch hergestelltem  $(\text{NH}_4)_6[\text{H}_5\text{V}_{10}\text{O}_{50}] \cdot 11 \text{ H}_2\text{O}$  [5] versetzt und in einem 500-mL-Erlenmeyer-Kolben (Weithals; mit Uhrglas abgedeckt) 60 h ohne Rühren auf einer Heizplatte bei 75 °C stehengelassen. Die ausgefallenen schwarzen Kristalle von **1** werden von der heißen Lösung abfiltriert, mit wenig kaltem  $\text{H}_2\text{O}$  gewaschen, auf Filterpapier an der Luft getrocknet und unter Schutzgas aufbewahrt. Ausbeute: 2,5 g (32,4 % bezogen auf  $(\text{NH}_4)_6[\text{H}_5\text{V}_{10}\text{O}_{50}] \cdot 11 \text{ H}_2\text{O}$ ). IR-Hauptabsorptionsbanden (Festkörper/KBr-Preßling/ $[\text{cm}^{-1}]$ ):  $\tilde{\nu} = 1090(\text{m})$  ( $\nu_{\text{as}}(\text{ClO}_4^-)$ ), 992(vs) ( $\nu(\text{V}=\text{O}_{\text{term}})$ ), 825(m), 783(m), 720(s), 625(s)/614(sh) ( $\nu_{\text{as}}(\text{VOV})$ ).

**2:** Eine Lösung von 4,0 g (18,43 mmol)  $\text{NEt}_4\text{BF}_4$  in 200 mL  $\text{H}_2\text{O}$  wird mit 1,65 g (0,78 mmol) frisch hergestelltem  $(\text{NH}_4)_6[\text{H}_5\text{V}_{10}\text{O}_{50}] \cdot 11 \text{ H}_2\text{O}$  [5] sowie 1,0 g (15,38 mmol)  $\text{NaN}_3$  versetzt und in einem 300-mL-Erlenmeyer-Kolben (Weithals; mit Uhrglas abgedeckt) 16 h ohne Rühren in einem Abzug (Bildung von  $\text{HN}_3$ !) auf einer Heizplatte bei 75 °C stehengelassen. Die ausgefallenen schwarzen Kristalle von **2** werden wie bei **1** beschrieben abgetrennt und aufbewahrt. Ausbeute: 1,0 g (52,5 % bezogen auf  $(\text{NH}_4)_6[\text{H}_5\text{V}_{10}\text{O}_{50}] \cdot 11 \text{ H}_2\text{O}$ ). IR-Hauptabsorptionsbanden (Festkörper/KBr-Preßling/ $[\text{cm}^{-1}]$ ):  $\tilde{\nu} = 2019(\text{s})$ , 2006(w) ( $\nu_{\text{as}}(\text{NNN})$ ), 995(vs) ( $\nu(\text{V}=\text{O}_{\text{term}})$ ), 809(sh)/785(m), 698(s), 618(m) ( $\nu_{\text{as}}(\text{VOV})$ ).

Eingegangen am 5. Juli 1991 [Z 4775]

CAS-Registry-Nummern:

**1:** 137122-11-3; **2:** 37122-13-5;  $(\text{NH}_4)_6[\text{H}_5\text{V}_{10}\text{O}_{50}] \cdot 11 \text{ H}_2\text{O}$ , 118069-97-9.

- [1] S. C. Lee, R. H. Holm, *Angew. Chem.* 102 (1990) 868; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 29 (1990) 840.
- [2] A. Müller, *Nature* 352 (1991) 115.
- [3] A. Müller, R. Rohlfing, J. Döring, M. Penk, *Angew. Chem.* 103 (1991) 575; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 30 (1991) 588.
- [4] a) In diesem Zusammenhang sind Perspektiven für neue molekularer Materialien erkennbar (D. Gatteschi, L. Pardi, A. L. Barra, A. Müller, J. Döring, *Nature*, im Druck); vgl. auch J. Simon, J.-J. André, A. Skoulios, *New J. Chem.* 10 (1986) 295; J. Simon, F. Tournilhac, J.-J. André, *ibid.* 11 (1987) 383; J. Simon, P. Bassoul, S. Norvez, *ibid.* 13 (1989) 13. b) J. M. Lehn, *Angew. Chem.* 100 (1988) 91; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 89; *ibid.* 102 (1990) 1347 bzw. 29 (1990) 1304.
- [5] A. Müller, M. Penk, E. Krickemeyer, H. Bögge, H.-J. Walberg, *Angew. Chem.* 100 (1988) 1787; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 1719.
- [6] Kristallstrukturanalysen: **1:** Raumgruppe  $C2/c$ ,  $a = 2092,4(8)$ ,  $b = 2064,6(9)$ ,  $c = 2396,2(9)$  pm,  $\beta = 93,87(3)^\circ$ ,  $V = 10328 \times 10^6 \text{ pm}^3$ ,  $Z = 4$ ,  $\mu = 19,4 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\rho_{\text{ber}} = 1,84 \text{ g cm}^{-3}$ ,  $R = 0,082$  für 4744 unabhängige Reflexe ( $F > 4\sigma(F)$ ). **2:** Raumgruppe  $P\bar{1}$ ,  $a = 1382,5(3)$ ,  $b = 1412,3(3)$ ,  $c = 1421,1(2)$  pm,  $\alpha = 119,04(1)^\circ$ ,  $\beta = 92,93(2)^\circ$ ,  $\gamma = 113,93(2)^\circ$ ,  $V = 2108 \times 10^6 \text{ pm}^3$ ,  $Z = 1$ ,  $\mu = 19,2 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\rho_{\text{ber}} = 1,83 \text{ g cm}^{-3}$ ,  $R = 0,043$  für 6338 unabhängige Reflexe ( $F > 4\sigma(F)$ ). H-Atome konnten nicht lokalisiert werden. Siemens R 3m/V-Diffraktometer,  $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung, Graphitmonochromator. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Informationen mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-55644, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [7] A. Müller, M. Penk, J. Döring, *Inorg. Chem.*, im Druck.

- [8] Im deutlichen Unterschied zu Polyanionen des Molybdäns oder Wolframs, bei denen eine oktaedrische Koordination bevorzugt wird: M. T. Pope, A. Müller, *Angew. Chem.* 103 (1991) 56; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 30 (1991) 34.
- [9] Beim Edukt **5** sind zwölf lokalisierte  $\text{V}^{IV}$ -Zentren, die zu sechs „sehr“ stark austauschgekoppelten Paaren angeordnet sind, strukturbestimmend [3, 7], wobei im Vergleich dazu bei reduzierten Clustern von 4d- und vor allem 5d-Elementen der elektronische Einfluß immer ausschlaggebend ist; vgl. A. Müller, E. Krickemeyer, M. Penk, V. Wittneben, J. Döring, *Angew. Chem.* 102 (1990) 85; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 29 (1990) 88. Infolge der partiellen Oxidation von **5** wird jedoch dieser Einfluß limitiert. In **1** und **2** sind die antiferromagnetisch gekoppelten  $\text{V}^{IV}$ -Zentren ( $\mu_{\text{eff}}[\mu_B] = 4,5$  (1), 3,7 (2) bei 25 °C), wie durch Berechnungen der Bindungswertsummen gezeigt wurde, auch im Unterschied zu **5** nicht mehr alle lokalisiert; vgl. hierzu A. Müller, J. Döring, H. Bögge, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1991, 273.
- [10] In **1**, **2** und **4** ist aber bemerkenswerterweise die zentrale „anionische Gruppe“ nicht fehlgeordnet; sehr schwache Wechselwirkungen der O- bzw. N-Atome der zentralen Einheit mit den V- und O-Atomen der Hülle fixieren die „Gast“-Ionen. Die kürzesten O···O-Abstände sind länger als bei „Keggin-artiger“ Struktur [11] und entsprechen z. B. mit 289,0 (1) und 274,5 (4) pm etwa der Summe der effektiven Ionenradien von  $\text{O}^{2-}$  (140 pm, identisch mit dem Van-der-Waals-Radius von Sauerstoff). Eine „Drehung“ der zentralen Einheit ist in **1** und **4** wegen der dadurch entstehenden, zu kurzen O–O-Kontakte nicht möglich (vgl. Abb. 2). Unterschiedliche V···O(Zentrum)-Wechselwirkungen sind an den Abständen (> 296,0 pm in **1** und > 278,5 pm in **4**, aber 218–246 pm in **5**) erkennbar, wobei sich stärkere Wechselwirkungen mit den  $\text{V}^{IV}$ -Zentren bei hoher (negativer) Ladung der zentralen Einheiten ergeben (wegen schwacher repulsiver Wechselwirkung zwischen negativ geladener Schale und Templat, vgl. auch [2]).
- [11] M. T. Pope: *Heteropoly and Isopoly Oxometalates*, Springer, Berlin 1983.
- [12] Die  $\nu_3$ -Bande ist z. B. aufgrund der Bildung von Ionenpaaren in wäßriger Lösung von Nitraten immer aufgespalten (vgl. z. B. Raman-Spektren bei R. E. Hester, R. A. Plane, *Inorg. Chem.* 3 (1964) 769). Über die Untersuchung der schwachen Wechselwirkung zwischen Anion und Clusterschale durch Raman- und IR-Messungen wird an anderer Stelle berichtet.
- [13] Der Begriff der (dissipativen) Selbstorganisation wird meist auf makroskopische Strukturbildung weit entfernt vom Gleichgewicht bezogen und hat auch über den Bereich der Naturwissenschaften hinaus Gültigkeit; siehe: I. Prigogine: *From Being to Becoming. Time and Complexity in the Physical Sciences*, W. H. Freeman, New York 1980; A. Dress, H. Hendrichs, G. Küppers (Hrsg.): *Selbstorganisation*, Piper, München 1986. Verschiedene Strukturierungsprozesse in Gleichgewichtsnähe, z. B. Phasenübergänge, lassen sich allerdings mathematisch formal ähnlich beschreiben; siehe: H. Haken, A. Wunderlin: *Die Selbststrukturierung der Materie*, Vieweg, Braunschweig 1991. Nach unserer Ansicht haben mikroskopische Selbststrukturierungen (Selbstorganisationen) unter Einflußnahme einer primär gebildeten Matrix (wie z. B. bei **3** [3]) und solche, die über schwache Wechselwirkungen mit einer externen Matrix ablaufen, wahrscheinlich für präbiotische Elementarprozesse (Bildung von Biopolymeren) eine Bedeutung gehabt (vgl. hierzu auch Zusammenhang mit der Definition „Matrix (Templat)“ in O.-A. Neumüller: *Römpps Chemie-Lexikon*, Franckh'sche Verlagshandlung, Stuttgart 1985, S. 2510).
- [14] Ein weiterer Zukunftsaspekt ergibt sich dadurch, daß in **1** und **2** in den beiden äquivalenten, den polaren  $\{\text{V}_4\text{O}_4\}$ -Einheiten benachbarten Schichten nicht alle Positionen besetzt sind, so daß auch andere Einheiten in den Clusterschalen eingeschlossen werden können. In der Schale von **2** sollte daher z. B. auch ein fehlgeordnetes  $\text{NO}_3^-$ -Ion eingebaut werden können, wobei eine N–O-Gruppe formal das  $\text{N}(\text{N})\text{N}^-$ -Ion ersetzt.

## Neue Wege zur Synthese Nitrilgruppen enthaltender Polymere \*\*

Von Holger Brackemann, Michael Buback\*, Frank Rindfleisch und Stefan Rohde

Professor Karl Heinz Büchel zum 60. Geburtstag gewidmet

Die Anforderungen an Spezialelastomere nehmen ständig zu, wobei erhebliches Gewicht auf die Kälteflexibilität, Hitzebeständigkeit sowie auf die Verbesserung der Quellungs- und Alterungsbeständigkeit gelegt wird. Ein sehr leistungs-

[\*] Prof. Dr. M. Buback, Dr. H. Brackemann, Dipl.-Chem. F. Rindfleisch, Dipl.-Chem. S. Rohde  
Institut für Physikalische Chemie der Universität  
Tammannstraße 6, W-3400 Göttingen

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Bayer AG gefördert. Herrn Dr. W. Obrecht danken wir für vielfältige Unterstützung.

fähiges Elastomer<sup>[11]</sup> wurde durch selektive Hydrierung von Nitrilkautschuk (Butadien/Acrylnitril-Copolymerisat) erhalten. Da diese Polymerhydrierung aufwendig ist, sollen neue Wege zur Herstellung von nur C-C-Einfachbindungen in der Kette enthaltenden Polymeren mit Nitrilsubstituenten gesucht werden. Hydrierter Nitrilkautschuk ist formal ein Terpolymer, das aus Ethen- und Acrylnitril-Einheiten mit geringen Anteilen an But-1-en besteht<sup>[11]</sup>. Ein entsprechendes Produkt sollte durch radikalische Copolymerisation von Ethen (E) und Acrylnitril (AN) unter Beifügung geringer Mengen von But-1-en zugänglich sein<sup>[12]</sup>. Bei Untersuchungen der E/AN-Copolymerisation zeigte es sich jedoch, daß für diese Reaktion unerwartet hohe Initiator Mengen benötigt werden und daß klebende Produkte entstehen. Diese direkte, chemisch initiierte Copolymerisation wird, wohl aus diesen Gründen, bislang technisch nicht genutzt.

In den vergangenen Jahren wurden Fortschritte auf dem Gebiet Excimerlaser-induzierter radikalischer Polymerisationen erzielt<sup>[13]</sup>, bei denen die „immaterielle“ Initiierung ein wesentlicher Vorteil ist. Durch diese Laserpolymerisation können Polymere ohne Initiatorfragmente produziert werden, so daß diese Methode für Reaktionen mit hohem „Initiierungsbedarf“, wie gerade im Falle der E/AN-Copolymerisation, besonders bedeutsam ist. Auch ermöglicht die Polymerisation mit Excimerlaserlicht durch Variation von Pulsenergie und Pulsfrequenz eine gezielte Beeinflussung und Steuerung der Reaktion.

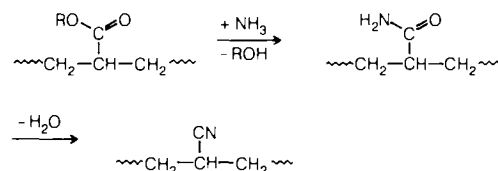
Ein anderer Zugang zu Produkten vom Typ eines vollständig hydrierten Nitrilkautschuks könnte sich durch eine polymeranaloge Umsetzung ergeben, bei der man von Makromolekülen mit ausschließlich C-C-Einfachbindungen in der Kette ausgeht und geeignete Substituenten in Nitrilgruppen überführt. Beide Wege werden im folgenden skizziert.

Die radikalische E/AN-Copolymerisation wurde bei Initiierung mit einem Excimerlaser auf der KrF-Wellenlänge (248 nm) im Temperaturbereich von 423 bis 523 K bei Drücken bis 2900 bar untersucht<sup>[14, 5]</sup>. Neben den geschilderten Perspektiven für die Polymersynthese bietet der Excimerlaser hervorragende Möglichkeiten zum detaillierten Studium der Polymerisationskinetik<sup>[6]</sup>. Der Copolymerisationsparameter  $r_E$  für Ethen wurde (bei konstantem Druck von  $p = 2450$  bar) zu  $r_E = 3.50 \exp[-2273 (T/K)^{-1}]$  erhalten<sup>[14]</sup>. Er steigt somit von  $r_E = 0.016 \pm 0.003$  bei 423 K auf  $r_E = 0.045 \pm 0.008$  bei 523 K. Während  $r_E$  weit unter 1 liegt, ergeben sich für  $r_{AN}$ , den entsprechenden Copolymerisationsparameter des Acrylnitrils, Werte um 7.5. Hieraus folgt, daß sich z. B. aus einer Monomermischung mit 0.5 Mol-% AN ein Copolymer mit 15 Mol-% AN entsprechend 25 Gew.-% bildet. Weiterhin zeigen die außerordentlich unterschiedlichen Copolymerisationsparameter an, daß auch bei Gültigkeit einer idealen Copolymerisationskinetik die Reaktion bereits durch geringe AN-Mengen, z. B. von 0.5 Mol-%, erheblich verlangsamt wird. Ausgehend von einem Kettenende mit zuvor angelagertem Ethen ist der Kreuzwachstumsschritt sehr begünstigt ( $r_E \ll 1$ ). Die nachfolgende, aufgrund von  $r_{AN} \gg 1$  bevorzugte Anlagerung eines AN-Monomers ist aufgrund der geringen AN-Konzentration im System langsam. Auch ist der Geschwindigkeitskoeffizient der Wachstumsreaktion der Homopolymerisation für AN geringer als für Ethen.

Anders als bei der chemisch initiierten Copolymerisation ist eine Beschleunigung bei der Excimerlaser-induzierten Reaktion durch verstärkte Initiierung möglich, ohne daß erhebliche Mengen an Initiatorfragmenten im Produkt auftreten. Es gelang, in Excimerlaser-Hochdruckpolymerisationen bei 523 K farblose, nicht klebende Copolymerisate mit technisch interessanten Anteilen an AN (bis zu 25 Gew.-%) herzustellen<sup>[15]</sup>. Das Erreichen höherer AN-Gehalte bei Laser-

initiierung ist erschwert, da das polymerisierende System dann inhomogen wird. Bei höherer Reaktionstemperatur oder bei Zugabe eines Lösungsmittels sollte sich der homogene Bereich erweitern, so daß auf diese Weise Copolymere mit noch höherem AN-Gehalt hergestellt werden können. Die Glasübergangstemperatur der mit Laserinitiierung erhaltenen E/AN-Copolymerisate liegt um etwa 10 °C über der von Produkten aus der Hydrierung von Butadien/Acrylnitril-Polymeren (bei gleichem AN-Gehalt). Eine Verbesserung sollte sich durch Excimerlaserpolymerisation von E/AN in Anwesenheit von But-1-en ergeben, wobei eine durch Ethylensequenzen im Polymer bedingte Kristallinität weiter zurückgedrängt wird.

Die Copolymerisationsparameter für Ethen/Acrylester-(AE)-Systeme unterscheiden sich weniger stark als diejenigen für E/AN. Bei diesen leichter zugänglichen E/AE-Copolymerisaten sollte versucht werden, in einer polymeranalogen Umsetzung die Esterfunktionen in Nitrilgruppen umzuwandeln unter Verwendung möglichst weniger, einfacher und leicht abtrennbarer Zusatzstoffe. In diesem Sinne wurde eine ausgehend von einem E/AE-Copolymer über ein E/Acrylamid(AA)-artiges Zwischenprodukt zu einem E/AN-artigen Copolymer verlaufende Reaktion in verdichtetem, fluidem Ammoniak studiert, wobei  $NH_3$  sowohl Reaktionspartner und Dehydratisierungsmittel als auch Lösungsmittel ist (Schema 1). Der Schritt zum Zwischenprodukt ist bereits mit  $NH_3$  gelöst in Xylol und auch bei Einsatz weiterer Hilfsstoffe beschrieben<sup>[7, 8]</sup>.



Schema 1. Umwandlung der Estergruppen eines Polymers in Nitrilfunktionen.

Die polymeranaloge Umsetzung wurde an einem Ethen/Butylacrylat(BA)-Copolymer mit 7.8 Mol-% BA bei 1500 bar und Temperaturvariation zwischen 448 und 523 K studiert. Bei der höchsten Temperatur wurden zusätzlich Experimente bei 200 und 700 bar ausgeführt. Ammoniak wurde jeweils in großem Überschuß zugegeben, wobei das Verhältnis von  $NH_3$  zu BA-Gruppen des Ausgangscopolymers bei etwa 200:1 lag. Nach einer bestimmten Reaktionszeit wurde das polymere Produkt entnommen und die Konzentration an Amid- und Acrylnitril-Gruppen durch IR-Spektroskopie an Polymerfolien bestimmt. Die Esterkonzentration wird aus der Differenz zur bekannten Gesamtkonzentration an funktionellen Gruppen erhalten. Die spektroskopische Konzentrationsmessung wurde durch Elementaranalysen überprüft. Die Folienspektren ergaben keine Hinweise darauf, daß zwei oder mehr funktionelle Gruppen intra- oder intermolekular miteinander reagierten. In Vorversuchen wurden vollständig hydrierte Butadien/Acrylnitril-Copolymerisate mit 34.9 Mol-% AN über 24 Stunden bei 523 K und 1500 bar in fluidem  $NH_3$  gehalten. Die vor und nach dem Experiment registrierten Folienspektren stimmen überein, so daß keine Anzeichen für Reaktionen der Nitrilgruppen untereinander oder mit  $NH_3$  vorliegen.

In Abbildung 1 ist der Anteil  $X$  funktioneller Gruppen im Polymer, wobei sich  $X = 100\%$  auf 7.8 Mol-% (entsprechend der Zusammensetzung im Ausgangs-E/BA-Copolymer) bezieht, für mehrere Umsetzungen bei 523 K und 1500 bar in Abhängigkeit von der jeweiligen Reaktionszeit aufgetragen. Die Estergruppierung (BA) wird relativ rasch

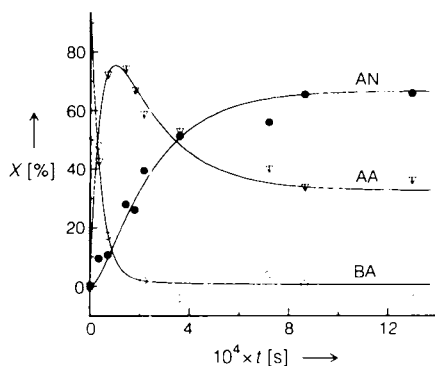


Abb. 1. Auftragung des Gehalts an Ester(BA)-, Amid(AA)- und Nitrilgruppen (AN) im Polymer gegen die Reaktionszeit  $t$  für polymeranaloge Umsetzungen von E. BA-Copolymer (7.8 Mol-% BA) in reinem fluiden Ammoniak bei 523 K und 1500 bar. ( $X = 100\%$  beziehen sich auf den Gesamtanteil von 7.8 Mol-% funktioneller Gruppen.)

umgesetzt. Der Gehalt an Amidgruppen (AA) durchläuft ein ausgeprägtes Maximum (nach etwa 3 Stunden Reaktionszeit) und erreicht wie derjenige der Nitrilgruppen (AN) bei längeren Reaktionszeiten einen konstanten Wert. Dieser Wert liegt für die AN-Gruppen bei etwa 70 % der Gesamtkonzentration an funktionellen Gruppen (für 523 K und 1500 bar). Abbildung 2 zeigt entsprechende Resultate für 523 K und 200 bar. Die Konzentration an Amidgruppen ver-

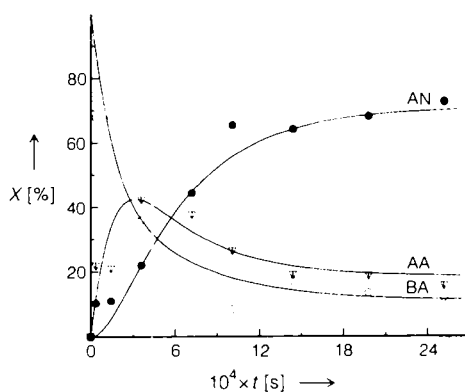
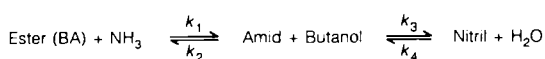


Abb. 2. Auftragung des Gehalts an Ester(BA)-, Amid(AA)- und Nitrilgruppen (AN) im Polymer gegen die Reaktionszeit  $t$  für polymeranaloge Umsetzungen von E. BA-Copolymer (7.8 Mol-% BA) in reinem fluiden Ammoniak bei 523 K und 200 bar. ( $X = 100\%$  beziehen sich auf den Gesamtgehalt von 7.8 Mol-% funktioneller Gruppen.)

läuft hierbei über ein schwächer ausgebildetes Maximum. Der wesentliche Unterschied zur Reaktion bei 1500 bar ist, daß sich im polymeren Produkt auch nach langen Reaktionszeiten neben Nitril- und Amidgruppen noch Estergruppen finden. Die Resultate in den Abbildungen 1 und 2 legen es nahe, die polymeranaloge Umsetzung als Folgereaktion mit reversiblen Teilschritten zu behandeln, wobei „Ester (BA)“, „Amid“ und „Nitril“ die funktionellen Gruppen im Polymer kennzeichnen (Schema 2). Eine analytische Lösung



Schema 2.

der Kinetik für dieses Reaktionsschema ist nicht bekannt. Daher erfolgt die Bestimmung der Geschwindigkeitskoeffizienten  $k_1$  bis  $k_4$  mit einem iterativ arbeitenden Rechenpro-

gramm. Die Resultate sind in Tabelle 1 angegeben. Die Hinreaktion beim ersten Teilschritt wird, da  $\text{NH}_3$  das im Überschuß vorliegende Lösungsmittel ist, als Reaktion pseudo-erster Ordnung behandelt.

Tabelle 1. Geschwindigkeitskoeffizienten  $k$  der polymeranaloge Umsetzung eines Ethen/Butylacrylat-Copolymers (7.8 Mol-% BA) in verdichtetem fluiden Ammoniak. Die Zuordnung der Geschwindigkeitskoeffizienten ergibt sich aus Schema 2. (Die Angabe Mol-% bezeichnet bei  $k_2$  die Konzentration an Amidgruppen und bei  $k_4$  die an Nitrilgruppen im Polymer. Die Konzentrationen der jeweiligen niedermolekularen Reaktionspartner, Butanol und Wasser, sind festgelegt, da nur das E/BA-Copolymer und reines  $\text{NH}_3$  im Experiment eingesetzt wurden.)

| $T$<br>[K] | $p$<br>[bar] | $10^{-5} \times k_1$<br>[s <sup>-1</sup> ] | $10^{-5} \times k_2$<br>[s <sup>-1</sup> (Mol-%) <sup>-1</sup> ] | $10^{-5} \times k_3$<br>[s <sup>-1</sup> ] | $10^{-5} \times k_4$<br>[s <sup>-1</sup> (Mol-%) <sup>-1</sup> ] |
|------------|--------------|--|--|--|--|
| 448        | 1500         | 0.56                                       | —  | 0.08                                       | 0.06   |
| 473        | 1500         | 2.87                                       | —  | 0.30                                       | 0.18   |
| 498        | 1500         | 9.11                                       | —  | 0.76                                       | 0.19   |
| 523        | 1500         | 24.30                                      | —  | 2.66                                       | 0.25   |
| 523        | 700          | 6.48                                       | 0.65   | 3.70                                       | 0.21   |
| 523        | 200          | 3.66                                       | 0.32   | 1.92                                       | 0.09   |

$k_2$  ist bei den 1500 bar-Experimenten zu gering, um durch das Programm zuverlässig bestimmt zu werden. Die Unsicherheiten in den Werten von  $k_1$  und  $k_3$  werden zu  $\pm 10\%$ , die in  $k_2$  und  $k_4$  zu  $\pm 15\%$  abgeschätzt. Abbildung 3 zeigt die Arrhenius-Auftragungen für  $k_1$  und  $k_3$ . Die Meßpunkte ordnen sich jeweils gut auf einer Geraden an. Die Aktivierungsenergien (1500 bar) haben Werte von  $98 \pm 9 \text{ kJ mol}^{-1}$  für die Ester  $\rightarrow$  Amid-Reaktion ( $k_1$ ) und  $87 \pm 8 \text{ kJ mol}^{-1}$  für die Amid  $\rightarrow$  Nitril-Reaktion ( $k_3$ ). Diese Werte deuten an, daß die Umsetzung in homogener fluider Phase erfolgt. Aus der Druckabhängigkeit des Geschwindigkeitskoeffizienten  $k_1$  wird ein Aktivierungsvolumen von  $\Delta V^\ddagger(k_1) = -63 \pm 12 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$  erhalten. Die Aktivierungsenergien zu  $k_2$  und  $k_4$  und die Aktivierungsvolumina zu  $k_2$ ,  $k_3$  und  $k_4$  konnten bislang nicht mit einer besseren Genauigkeit als  $\pm 40\%$  bestimmt werden.

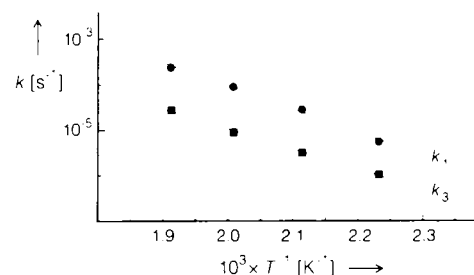


Abb. 3. Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskoeffizienten  $k_1$  und  $k_3$  (vgl. Schema 2).

Mit den Geschwindigkeitskoeffizienten in Tabelle 1 wurden die Kurven in den Abbildungen 1 und 2 berechnet. Über die Aktivierungsparameter ist es möglich,  $X$ - $t$ -Verläufe auch für andere Temperaturen und Drücke abzuschätzen. Der Zeitpunkt kann bestimmt werden, zu dem eine polymeranaloge Umsetzung abubrechen ist, um (bei festem Gehalt an Ethylengruppierungen) eine bestimmte Zusammensetzung an Ester-, Amid- und Nitrilgruppen zu erzielen. Auch können Temperaturen und Drücke abgeschätzt werden, bei denen sich nach langen Umsetzungszeiten gewünschte Vertei-

lungen der funktionellen Gruppen einstellen. Die Reversibilität aller Teilschritte (Schema 2) ermöglicht es auch, ausgehend von bezüglich der Anteile funktioneller Gruppen (Ester, Amid, Nitril) unterschiedlichen Polymeren zu chemisch einheitlicheren Verbindungen zu gelangen.

Im Hinblick auf die Synthese von ausschließlich Nitril als funktionelle Gruppe enthaltenden Polymeren legen es die Ergebnisse nahe, die Reaktion im Gegenstrom von reinem fluiden  $\text{NH}_3$  durchzuführen oder das entstehende Wasser kontinuierlich aus dem System zu entfernen. Erwartungsgemäß zeigte es sich, daß bei erneuter Reaktion des in einer ersten Umsetzung erhaltenen Produkts mit fluidem  $\text{NH}_3$  der Gehalt an Nitrilgruppen ansteigt. Für technische Zwecke sind die Reaktionszeiten (Abb. 1 und 2) zu lang. Es bietet sich an, die Umsetzung durch noch höhere Temperatur oder durch den Einsatz von Katalysatoren zu beschleunigen. Die Reaktionsgeschwindigkeit sollte auch bei Verwendung von Ethen/Acrylester-Copolymeren mit noch kleinerer Estergruppe ansteigen. In weiteren polymeranalogen Umsetzungen sollen auch Ausgangsverbindungen mit höherem Estergehalt eingesetzt werden, und es sollen größere Produktmengen hergestellt werden, um eine umfassendere Beurteilung der jeweiligen Produkteigenschaften zu ermöglichen.

Eingegangen am 20. Juni 1991 [Z. 4735]  
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

- [1] W. Obrecht, H. Buding, U. Eisele, Z. Szentivanyi, J. Thörmer, *Angew. Makromol. Chem.* 145 146 (1986) 161.
- [2] R. E. Uschold, J. B. Finlay, *Appl. Polym. Symp.* 25 (1974) 205.
- [3] M. Buback, B. Huckestein, U. Leinhos, *Makromol. Chem. Rapid Commun.* 8 (1987) 473; M. Buback, *Chem. Ind. (Düsseldorf)* 8 (1988) 44.
- [4] H. Brackemann, M. Buback, *Makromol. Chem.* 190 (1989) 3073; *Makromol. Chem. Rapid Commun.* 10 (1989) 283.
- [5] H. Brackemann, *Dissertation*, Göttingen 1989.
- [6] M. Buback, J. Schweer, *Z. Phys. Chem. (Munich)* 161 (1989) 153; M. Buback, B. Degener, B. Huckestein, *Makromol. Chem. Rapid Commun.* 10 (1989) 311; M. Buback, *Makromol. Chem.* 191 (1990) 1575.
- [7] H. D. Anspion, US 3 337 517 (1967), Gulf Research & Development Company.
- [8] G. Beau de Lomenz, A. Armenaud, G. Houssard, J.-F. Boissel, M. de Haas, FR 1 501 193 (1967), Gulf Oil Corporation.

## Stereoselektive Synthese von cyclischen Hydroxyalkyl-Dipeptidisostere über metallierte *N,N*-Dialkylcarbamidsäure-2-alkenylester\*\*

Von Rudolf Hanco\*, Klaus Rabe, Robert Dally und Dieter Hoppe\*

Professor Karl Heinz Büchel zum 60. Geburtstag gewidmet

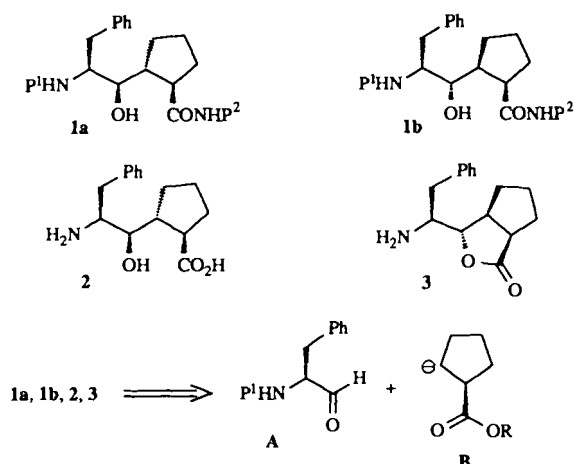
Peptidisostere<sup>[1]</sup>, in denen die Amidbindung durch eine hydrolysestabile Einheit ersetzt ist, sind von wachsender Bedeutung für die medizinische Chemie und im Besonderen für die Entwicklung von Proteaseinhibitoren<sup>[2]</sup>. Hydroxyalkylisostere<sup>[3]</sup> haben hierbei unser spezielles Interesse gefunden, da bekannt ist, daß diese Peptidisostere sehr wirksame Inhibitoren verschiedener Aspartylproteasen wie Renin<sup>[4]</sup> oder

[\*] Prof. Dr. D. Hoppe, Dr. K. Rabe  
Institut für Organische Chemie der Universität  
Olshausenstraße 40 · 60, W-2300 Kiel

Dr. R. Hanco  
Bayer AG, Chemisch-wissenschaftliches Labor Pharma  
Postfach 101709 · W-5600 Wuppertal 1

R. Dally  
Miles Inc., 400 Morgan Lane, West Haven, CT 06516 (USA)

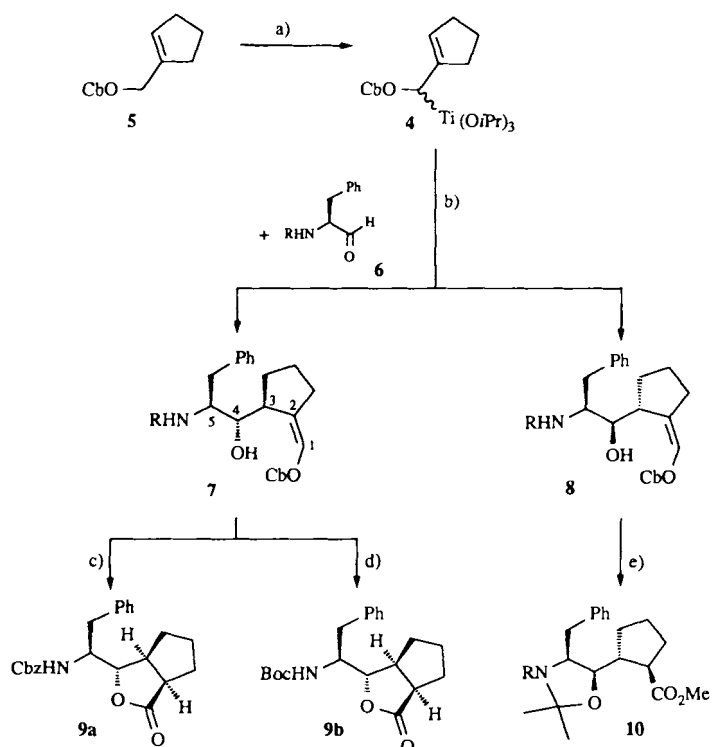
[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.



Schema 1.  $\text{P}^1, \text{P}^2$  = Schutzgruppen.

der HIV-Protease<sup>[5]</sup> sind. Obwohl viele Strategien zur Synthese offenkettiger Isostere entwickelt wurden<sup>[3, 6]</sup>, gab es bisher keine Methode zur stereoselektiven Synthese cyclischer Derivate wie **1a** und **1b**<sup>[5, 7]</sup> (Schema 1). Im folgenden beschreiben wir einen hochdiastereoselektiven Zugang zu den Zwischenstufen **2** und **3**, die nach Umsetzung in die Derivate **1a** und **1b** den ersten stereoselektiven Weg zu Verbindungen der Struktur **1** eröffnen<sup>[2, 7]</sup>.

Wir vermuteten, daß die retrosynthetische Zerlegung von **2** und **3** zum Aminoaldehyd **A** und dem Homoenolat **B** eine hochkonvergente Synthese ermöglichen sollte. Da metallierte *N,N*-Dialkylcarbamidsäure-2-alkenylester leicht zugängliche und hoch *anti*-diastereoselektiv reagierende Synthese-



Schema 2. **6**, **8**, **10**:  $\text{R} = \text{CO}_2\text{Bn}$  (Cbz) (a);  $\text{CO}_2\text{tBu}$  (Boc) (b).  $\text{Cb} = \text{C}(=\text{O})\text{N}(\text{Pr})_2$ ;  $\text{P}^1, \text{P}^2$  = Schutzgruppen;  $\text{Bn} = \text{Benzyl}$ . a) 2.0 Äquiv. **5**; 2.2 Äquiv. *n*-BuLi; *N,N,N',N'*-Tetramethylethylen-diamin (TMEDA), Ether, 0.5 h bei  $-78^\circ\text{C}$ ; 4.0 Äquiv.  $\text{Ti}(\text{O}i\text{Pr})_3$ ; b) **6**, 0.5 h bei  $-78^\circ\text{C} \rightarrow 0^\circ\text{C}$ ; 2  $\text{N HCl}$ ; c) 0.1 Äquiv.  $\text{Hg}(\text{OAc})_2$ , 2.0 Äquiv.  $\text{MeSO}_3\text{H}$  in MeOH, 15 h bei  $0^\circ\text{C} \rightarrow 20^\circ\text{C}$ ; *meta*-Chlorperbenzoesäure (MCPBA),  $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  [15 a]; d) 2.0 Äquiv.  $\text{BH}_3 \cdot \text{Me}_2\text{S}$ , THF, 15 h bei  $0^\circ\text{C} \rightarrow 20^\circ\text{C}$ ; 30 proz.  $\text{H}_2\text{O}_2$ /NaOH; Pyridiniumdichromat (PDC); e) siehe a) d) in Schema 3; es wurde nur **8a** in **10a** überführt.