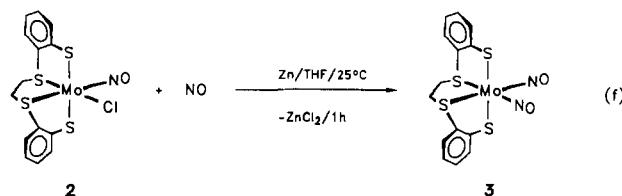
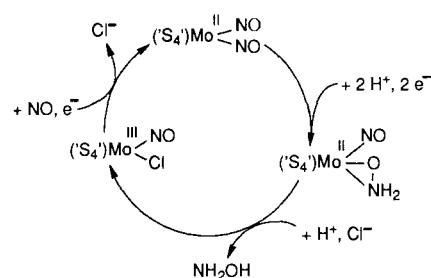


Abb. 1.  $^{14}\text{N}$ -NMR-Spektrum des  $\text{D}_2\text{O}$ -Extraktes der Reaktionsprodukte aus Umsetzung (a) ( $\times = [\text{NH}_3\text{OH}] \text{Cl}$ ,  $\circ = [\text{N}_2\text{H}_5] \text{Cl}$ ,  $+ = \text{NH}_4\text{Cl}$ ).

$\text{NH}_2\text{OH}$ . Diese Reduktion ließ sich schließlich im Prinzip auch katalytisch durchführen, weil **2** gemäß Gleichung (f) durch reduktive Nitrosierung wieder in **3** umgewandelt werden konnte.



Der Cyclus nach Schema 1 liefert somit ein Modell für den molekularen Ablauf der  $3\text{e}^-$ - $3\text{H}^+$ -Reduktion von NO zu  $\text{NH}_2\text{OH}$  in Oxidoreduktasen mit Metall-Schwefel-Zentren. Hierbei lassen sich zweifelsfrei zwei Einzelschritte unterscheiden: Die  $2\text{e}^-$ - $2\text{H}^+$ -Reduktion, die über die Stufe des energetisch begünstigten  $\text{N}_2$  hinwegführt und die  $1\text{e}^-$ - $1\text{H}^+$ -Reduktion, die freies  $\text{NH}_2\text{OH}$  ergibt.



Schema 1. Reduktion von NO am  $[\text{Mo}(\text{NO})(\text{S}_4')]$ -Komplexfragment.

Unsere Ergebnisse zeigen, daß sich bei der Reduktion von NO zu  $\text{NH}_2\text{OH}$  am  $[\text{Mo}(\text{NO})(\text{S}_4')]$ -Komplexfragment Zwischenstufen in präparativen Mengen erhalten sowie vollständig charakterisieren lassen, und die enzymatische Reduktion von NO zu  $\text{NH}_2\text{OH}$  an koordinativ flexiblen und redoxaktiven Molybdän-Zentren mit schwefeldominiert Koordinationssphäre begünstigt sein sollte.

#### Experimentelles

Alle Operationen wurden unter  $\text{N}_2$  mit wasserfreien,  $\text{N}_2$ -gesättigten Lösungsmitteln durchgeführt.

**2**,  $\text{NH}_2\text{OH}$ : In eine ockergelbe Suspension von 1.035 g (1.92 mmol) **1** · THF in 65 mL MeOH wurde bei  $0^\circ\text{C}$  15 min HCl-Gas eingeleitet. Es erfolgte sofort ein Farbwechsel nach rotviolett. Nach 1.5 h Rühren bei Raumtemperatur wurde, um gelöstes HCl zu verteilen, 15 min  $\text{N}_2$  durch die Suspension geleitet. **2** wurde als dunkelbraunes Pulver abfiltriert, mit 50 mL MeOH sowie 20 mL  $\text{Et}_2\text{O}$  gewaschen und aus siedendem THF umkristallisiert. 840 mg (93%) schwarzviolette Kristalle. IR(KBr):  $\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}] = 1670$  (NO);  $^{14}\text{N}$ -NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = +44$  (NO); FD/EI-MS:  $m/z$  471 ( $M^+$ ). Korrekte Elementaranalysen.

Das Filtrat der Reaktionsmischung wurde zur Trockne eingeengt. Extraktion des Rückstandes mit 5 mL  $\text{H}_2\text{O}$  oder  $\text{D}_2\text{O}$  lieferte ein Gemisch der Salze  $[\text{NH}_3\text{OH}] \text{Cl}$ ,  $[\text{N}_2\text{H}_5] \text{Cl}$  und  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , die durch IR- und  $^{14}\text{N}$ -NMR-Spektroskopie sowie Massenspektrometrie charakterisiert wurden ( $^{14}\text{N}$ -NMR ( $\text{D}_2\text{O}$ ):  $\delta = -295.5$  ( $[\text{NH}_3\text{OH}] \text{Cl}$ ),  $-329.0$  ( $[\text{N}_2\text{H}_5] \text{Cl}$ ),  $-355.4$  ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ )).  $[\text{NH}_3\text{OH}] \text{Cl}$  wurde im wäßrigen Extrakt zusätzlich mit einer  $\text{Fe}^{III}/\text{HCHO}$ -Testlösung nachgewiesen[10]. Relative Ausbeuten (ermittelt aus den NMR-Spektren):  $[\text{NH}_3\text{OH}] \text{Cl}$  68,  $[\text{N}_2\text{H}_5] \text{Cl}$  29,  $\text{NH}_4\text{Cl}$  3%.

**3** aus **2**: Durch eine Suspension von 745 mg (1.59 mmol) **2** und 52 mg (0.80 mmol) Zn in 50 mL THF wurde NO-Gas geleitet (ca. 1 h), bis sich die Farbe der Suspension von violettblau nach orangebraun verändert hatte. Bei eventuellem Ausbleiben des Farbumschlages muß zusätzlich etwas frisches Zn-Pulver zugegeben werden. Anschließend wird filtriert, das Filtrat zur Trockne eingeengt, der Rückstand in 30 mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gelöst und 3 mit 70 mL  $\text{Et}_2\text{O}$  ausgefällt. IR (THF):  $\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}] = 1770, 1680$  (NO); IR (KBr):  $\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}] = 1760, 1665$  (NO); FD/EI-MS:  $m/z$  464 ( $M^+$ ). Ausbeute 220 mg (30%).

Eingegangen am 23. September 1991 [Z 4925]

- [1] M. N. Hughes, *The Inorganic Chemistry of Biological Processes*, 2. Aufl., Wiley, New York, **1981**, S. 188 ff.
- [2] M. W. W. Adams, L. E. Mortenson in *Metal Ions in Biology*, Vol. 7, *Molybdenum Enzymes* (Hrsg.: T. G. Spiro), Wiley, New York, **1985**, S. 519.
- [3] R. J. Lancaster, J. M. Vega, H. Kamin, N. R. Orme-Johnson, W. H. Orme-Johnson, R. J. Krueger, L. M. Siegel, *J. Biol. Chem.* **1979**, *254*, 1268; D. W. Feng, M. D. Ryan, *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 2480.
- [4] M. Losada, *J. Mol. Catal.* **1975**, *1*, 245; H. Scheer in *The Porphyrins*, Vol. II (Hrsg.: D. Dolphin), Academic Press, New York, **1979**, Kap. 1; C. Costa, J. J. G. Moura, I. Moura, M. Y. Liu, H. D. Peck, Jr., J. LeGall, Y. Wang, B. H. Huynh, *J. Biol. Chem.* **1990**, *265*, 14382; A. J. Pierik, W. R. Hagen, *Eur. J. Biochem.* **1991**, *195*, 505.
- [5] M. H. Barley, K. Takeuchi, T. J. Meyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 5876; F. T. Bonner, K. A. Pearsall, *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 1973; O. Kotaro, I. Hiroshi, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1984**, *80*, 2243.
- [6] D. Sellmann, B. Seubert, M. Moll, F. Knoch, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1221; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 1164; D. Sellmann, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *372*, 99; D. Sellmann, B. Seubert, F. Knoch, M. Moll, *Z. Naturforsch. B* **1991**, *46*, 1449.
- [7] J. P. Collman, N. W. Hoffman, D. E. Morris, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 5659; K. R. Grundy, C. A. Reed, W. R. Roper, *Chem. Commun.* **1970**, 1501; G. La Monica, M. Freni, S. Cenini, *J. Organomet. Chem.* **1974**, *71*, 57; K. Wieghardt, U. Quilitzsch, *Z. Naturforsch. B* **1981**, *36*, 683.
- [8] D. Sellmann, G. Pöhlmann, F. Knoch, M. Moll, *Z. Naturforsch. B* **1989**, *44*, 312.
- [9] R. Nast, I. Föppl, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1950**, *263*, 310; G. Stedman, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **1979**, *22*, 113; K. Wieghardt, *Adv. Inorg. Bioinorg. Mech.* **1984**, *3*, 213.
- [10] F. Feigel, V. Anger, *Spot Tests in Inorganic Chemistry*, Elsevier, New York, **1972**, S. 343.

#### Über das Auffädeln von Cyclodextrin-Ringen auf Polymerketten \*\*

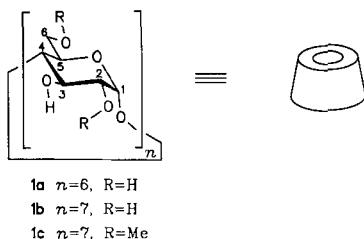
Von Gerhard Wenz\* und Bruno Keller

Die Fähigkeit von Cyclodextrinen wie  $\alpha$ -Cyclodextrin **1a** oder  $\beta$ -Cyclodextrin **1b**, kleinere Gastmoleküle einzuschließen, ist seit den Pionierarbeiten Cramers<sup>[1]</sup> Gegenstand zahlreicher Untersuchungen<sup>[2]</sup>. Je nach Ringgröße können in einem Cyclodextrinmolekül ein oder zwei Gastmoleküle Platz finden<sup>[3]</sup>; je nach Länge des Gastmoleküls kann auch das Auffädeln von ein oder zwei Cyclodextrin-Ringen beobachtet werden<sup>[4]</sup>. Das Auffädeln vieler Cyclodextrin-Ringe auf eine Polymerkette wurde bisher nicht eindeutig nachgewiesen.

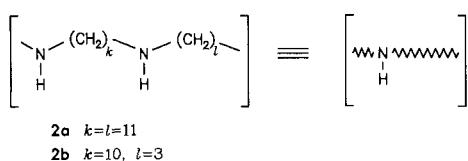
[\*] Dr. G. Wenz, Dipl.-Chem. B. Keller  
Max-Planck-Institut für Polymerforschung  
Ackermannweg 10, W-6500 Mainz 1

[\*\*] Diese Arbeit wurde mit Mitteln des Bundesministers für Forschung und Technologie (Förderkennzeichen: BEO 0319055 A), der Henkel KGaA und der Wacker-Chemie GmbH gefördert. Wir danken Frau B. Müller für die Messung der Lichtstreuung, Herrn A. Kühn für GPC-Messungen und Herrn Prof. Dr. G. Wegner für Diskussionen.

Wir berichten hier erstmals über das Auffädeln von Cyclo-dextrin-Ringen auf Poly(imino-oligomethylene). Da die entstehenden polymeren Einschlußverbindungen ausgezeichnet wasserlöslich sind, konnte erstmals die Kinetik des Auf- und Abfädels untersucht werden. Darüber hinaus konnte die Struktur der polymeren Einschlußverbindungen durch deren polymeranaloge Umsetzung zu Polyrotaxanen<sup>[5]</sup> eindeutig bewiesen werden.



Poly(iminoundecamethylen) **2a** und Poly(iminotrimethylen-iminodecamethylen) **2b** werden durch Reduktion von Poly(11-undecansäureamid) bzw. Poly(trimethylenedecandisäurediamid) mit  $BH_3 \cdot Me_2S$ <sup>[6]</sup> in nahezu quantitativer Ausbeute erhalten. **2a** und **2b** sind in Wasser bei pH-Werten < 6 gut löslich. Bei ausreichender Ionenstärke<sup>[7]</sup> wurden keine Anzeichen für eine Aggregation gefunden. Für **2a** betrug der Polymerisationsgrad  $P_n = 43 \pm 5$  (Zahlenmittel); für **2b** war  $P_n = 23 \pm 2$  und  $P_w = 60 \pm 12$  (Gewichtsmittel)<sup>[8]</sup>.



Die Umsetzung der polymeren Gastmoleküle **2a** oder **2b** mit dem Wirt **1a** bzw. Heptakis(2,6-di-O-methyl)- $\beta$ -Cyclo-dextrin **1c** lässt sich homogen führen<sup>[7]</sup>, und daher durch  $^1H$ -NMR-Spektroskopie und Viskosität verfolgen. Das  $^1H$ -NMR-Spektrum einer Mischung von **1a** und **2a**<sup>[7]</sup> unterscheidet sich deutlich von den Spektren der einzelnen Komponenten (Abb. 1 a–c). Das Signal des im Hohlraum liegenden H-3 bei  $\delta = 3.95$  verkleinert sich zu Gunsten eines Signals bei  $\delta = 3.85$ . Ebenso verlagert sich das Signal von H-1 von  $\delta = 5.04$  nach  $\delta = 5.08$ . Letzteres ist möglicherweise auf eine Konformationsänderung von **1a** aufgrund der Komplexbildung zurückzuführen. Weiterhin treten neue Signale bei  $\delta = 3.10, 1.75$  und  $1.50$  auf, die den Protonen H-a', H-b' und H-c' von komplexiertem **2a** zuzuordnen sind.

Die Tieffeldverschiebungen der  $^1H$ -NMR-Signale der eingeschlossenen Gastmoleküle sind nicht ungewöhnlich<sup>[9]</sup>. Überraschend ist vielmehr, daß die chemischen Verschiebungen dieser neuen Signale nicht von den Konzentrationen von **1a** und **2a** abhängig sind. Im allgemeinen zeigt sich der Einschluß niedermolekularer Gäste als kontinuierliche Verschiebung der Signale der einen Komponente bei der Variation der Konzentration der anderen, was auf eine Mittelung der Signale zurückzuführen ist<sup>[10]</sup>. Wenn bei der Umsetzung von **1a** mit **2a** diese Mittelung ausbleibt, müssen die einzelnen Komplexbildungsstufen auf der NMR-Zeitskala langsam sein. Auch beim Einschluß von  $\alpha,\omega$ -Bis(1-pyridinium)alkanen durch **1a** wurde keine Mittelung der NMR-Signale beobachtet, was auf die sterische Hinderung



Abb. 1. Ausschnitt des  $^1H$ -NMR-Spektrums bei  $20^\circ C$  von a) **1a**, b) **2a**, c)  $45 \text{ mM } 1a + 45 \text{ mM } 2a$  nach 5 min, d)  $45 \text{ mM } 1a + 45 \text{ mM } 2a$  nach 3.5 h und e) **4a**[7]; W = Wasser, Ac = Acetat.

der sperrigen kationischen Endgruppen zurückgeführt wurde<sup>[9]</sup>. Anscheinend sind auch in unserem Fall die kationischen Ammoniumgruppen bei  $pH = 4.6$  sterische Barrieren für die Wirtmoleküle.

Noch überraschender ist, daß sich die  $^1H$ -NMR-Spektren der Mischungen von **2a** bzw. **2b** mit **1a** zeitlich verändern.

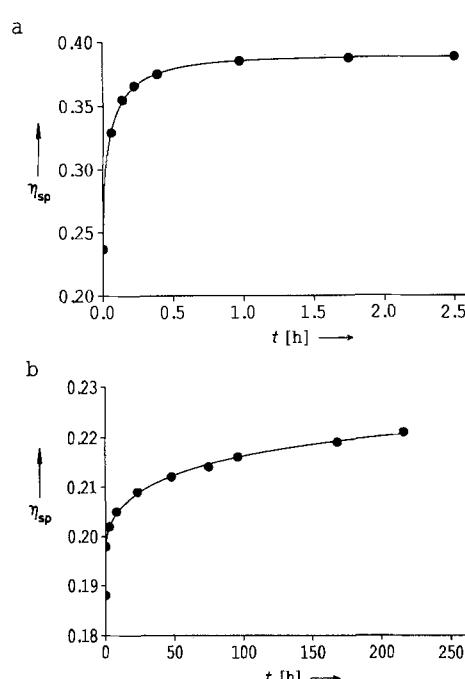


Abb. 2. Spezifische Viskosität  $\eta_{sp}$  bei  $25^\circ C$  von a)  $11.8 \text{ mM } 1a + 11.8 \text{ mM } 2a$  und b)  $9.5 \text{ mM } 1a + 9.5 \text{ mM } 2b$  als Funktion der Zeit t[7].

Das Spektrum des Systems **1a + 2a** ist erst nach 1.5 h stabil<sup>[11]</sup> (Abb. 1d), das von **1a + 2b** erst nach 170 h.

Auch Viskositätsmessungen<sup>[7]</sup> belegen die langsame Einstellung des Gleichgewichts (Abb. 2.) Im System **1a + 2a** ist erst nach 2 h die Viskosität konstant<sup>[11]</sup>, im Falle von **1a + 2b** erst nach 210 h. Dagegen ist die Umsetzung des größeren Wirtes **1c** mit **2a** oder **2b** bereits nach dem Mischen abgeschlossen.

Die ungewöhnliche Dauer der Umsetzungen von **1a** mit **2a** oder **2b** spricht für ein Auffädeln der Ringe auf die Polymerkette, da jedes einzelne Ringmolekül ein freies Kettenende finden muß, um auf die Kette zu gelangen. Außerdem müssen die aufgefädelten Ringe zur Mitte der Kette durchrücken, um den nächsten Ringen Platz zu machen.

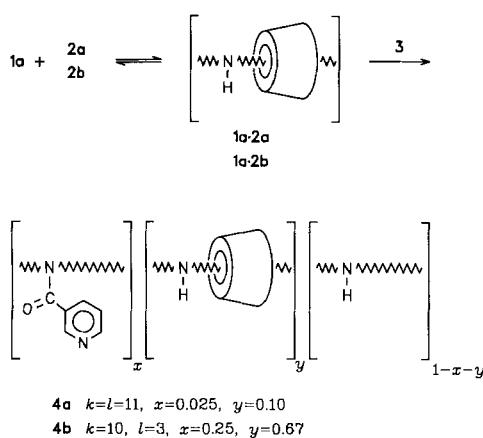
Die Bildung der polymeren Einschlußverbindungen **1a · 2a** und **1a · 2b** gemäß Schema 1 sollte analog der Bildung monomerer Einschlußverbindungen eine Gleichgewichtsreaktion sein. Folglich sollte der fortlaufende Entzug

schung von **1a · 2a** nach einer schnellen Anfangsperiode wesentlich langsamer. Die schnelle Anfangsperiode ist auf überschüssiges **1a** zurückzuführen, das langsame Fortschreiten auf die Dissoziation von **1a · 2a**. Es dauert 15 h, bis alle<sup>[13]</sup> Ringe von **1a · 2a** abgefädelt sind, für **1a · 2b** ist selbst nach zwei Wochen noch kein Ende abzusehen.

Die niedrigen Bildungs- und Dissoziationsgeschwindigkeiten der polymeren Einschlußverbindungen und deren starke Abhängigkeit von der Struktur der Wirt- und Gastmoleküle sind Indizien für das Auffädeln, beweisen es aber nicht. Ebenso könnten komplexe Gleichgewichte zwischen unspezifisch aggregierten Wirt- und Gastmolekülen vorliegen. Eine Unterscheidung zwischen aufgefädelten und aggregierten Wirtmolekülen läßt sich durch das Verschließen der Kette treffen: Aufgefädelte Ringe werden beim Verschließen permanent gebunden, an die Kette angelagerte Ringe dagegen nicht.

Zum vollständigen Verschließen einer polymeren Einschlußverbindung müssen zwei sperrige Substituenten an den Kettenenden fixiert werden. Einfacher zur realisieren ist das Anbringen von mindestens zwei „Sperrgruppen“ an beliebige Stellen der Kette, was die Kette teilweise verschließt. Um letzteres zu überprüfen, wurde die Nicotinoyl-Gruppe als Sperrgruppe ausgewählt, da sie ausreichend hydrophil ist. Nach Umsetzung von Nicotinoylchlorid **3** mit **1a · 2a** (Schema 1) wird das Reaktionsgemisch dialysiert. Der Drehwert des Gemisches nimmt dabei nicht bis auf Null ab, sondern stabilisiert sich bei 0.065 (Abb. 3). Folglich ist im Produkt **4a** permanent gebundenes  $\alpha$ -Cyclodextrin vorhanden. Die Integration der Signale des  $^1\text{H-NMR}$  Spektrums von **4a** (Abb. 1d) ergibt einen Gehalt von 10 Mol-%  $\alpha$ -Cyclodextrin und 2.5 Mol-% Nicotinoylresten. Das Fehlen des Signals bei  $\delta = 5.04$  belegt, daß alle  $\alpha$ -Cyclodextrine aufgefädelt sind. Alle Cyclodextrin-Signale sind sehr scharf und deckungsgleich mit denen von **1a · 2a**. Folglich bleibt die Struktur dieser Ringe erhalten, **4a** ist ein Polyrotaxan.

Nur diejenigen Ringe bleiben aufgefädelt, die sich auf der Kette zwischen zwei Sperrgruppen befinden. Die Wahrscheinlichkeit mindestens zwei Sperrgruppen an einer Kette vorzufinden, steigt mit der mittleren Belegung  $x$  einer Polymergrundeinheit mit Sperrgruppen. Folglich sollte die Belegung  $y$  mit permanent gebundenen Ringen mit  $x$  stark zunehmen. Dies ist der Fall. Durch Umsetzung von **1a · 2b** mit **3** wird das Polyrotaxan **4b** mit 67 Mol-% Cyclodextrin-Ringen bei 25 Mol-% Sperrgruppen pro Grundeinheit in 46% Ausbeute erhalten. Die Lichtstreuung ergab für **4b**<sup>[7]</sup> eine Molmasse  $M_w = 55\,000 \pm 5\,000 \text{ g mol}^{-1}$  entsprechend einem Polymerisationsgrad  $P_w = 55 \pm 5$ . Letzterer stimmt gut mit  $P_w = 60 \pm 12$  von **2b** überein. Damit sind in **4b** im Mittel 37 Cyclodextrin-Ringe permanent aufgefädelt. Mit der Synthese der Polyrotaxane **4a** und **4b** wurde nicht nur das Auffädeln der Ringe **1a** auf die Ketten **2a** bzw. **2b** bewiesen, sondern auch ein vielversprechender neuer Weg zu Polyrotaxanen aufgezeigt.



Schema 1.

des Edukts **1a** aus der Gleichgewichtsmischung zur Dissoziation von **1a · 2a** und **1a · 2b** führen. Um die Dissoziation beobachten zu können, wurde daher **1a** durch Dialyse<sup>[12]</sup> entfernt. Die Gesamtkonzentration an Cyclodextrin wurde dabei durch Messung des Drehwerts registriert (Abb. 3).

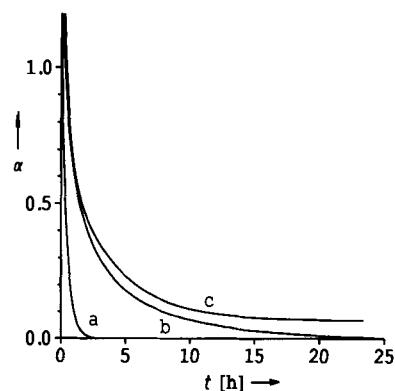


Abb. 3. Dialyseversuche<sup>[12]</sup>: Drehwinkel  $\alpha$  als Funktion der Zeit  $t$  a) 11.8 mM **1a**, b) der polymeren Einschlußverbindung **1a · 2a** aus 23 mM **1a** und 15.4 mM **2a** und c) des rohen Polyrotaxans **4a** aus 23 mM **1a** und 15.4 mM **2a** nach Reaktion mit Nicotinoylchlorid.

Während die Dialyse von freiem **1a** bereits nach 1.3 h abgeschlossen<sup>[13]</sup> ist, verläuft die Dialyse der Gleichgewichtsmi-

### Experimentelles

**2a:** 6.0 g (32.8 mmol) umgefäßtes<sup>[6]</sup> Nylon 11 (Aldrich) werden in 100 mL wasserfreiem THF suspendiert und unter Inertgas zum Sieden erhitzt. Dazu werden 55 mL (110 mmol) einer 2 M Lösung von  $\text{BH}_3 \cdot \text{Me}_2\text{S}$  (Aldrich) in THF innerhalb von 1 h zugetropft und 1 d unter Rückfluß erhitzt. Danach wird das THF abdestilliert, 100 mL Wasser zugegeben, 1 h unter Rückfluß erhitzt, bei 20 °C 60 mL Eisessig zugegeben, 1 h gerührt und erneut 3 h unter Rückfluß erhitzt. Die erkalte Lösung wird in 2 L 10proz. NaOH getropft. Der Niederschlag wird abfiltriert, mit Wasser gewaschen, im Vakuum getrocknet und in einer Soxhlet-Apparatur mit  $\text{CHCl}_3$  extrahiert. Aus dem Filtrat wird durch Eintropfen in 1 L Diethylether **2a** ausgefällt, abfiltriert und im Vakuum getrocknet. Ausbeute 5.2 g (94%), weißes Pulver,  $F_p = 108$  °C; Elementaranalyse: C 78.03%, H 13.56%, N 8.38%, berechnet für  $\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{N}$ : C 78.03%, H

13.69%, N 8.27%; Viskosität [η] = 91.7 mL g<sup>-1</sup>,  $k_H = 0.28$ ; <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, HOD)[7]: δ = 1.29 (m, 14H; H-c bis H-f), 1.65 (m, 4H; H-b), 3.00 (t, <sup>3</sup>J(H,H) = 7.8 Hz, 4H; H-a); <sup>13</sup>C-NMR (75.46 MHz, CDCl<sub>3</sub>, TMS): δ = 27.4 (C-c), 29.6 (C-d, e, f), 30.2 (C-b), 50.2 (C-a); IR (CHCl<sub>3</sub>-Film): ν [cm<sup>-1</sup>] = 3273 (N-H), 2920 (C-H), 1463 (C-H), 1128 (C-N).

**2b:** Analog zu **2a** werden aus 6.0 g Poly(trimethylenecandisäurediamid)[14] 5.04 g (95%) **2b** als weißes Pulver mit Fp = 86 °C erhalten; Elementaranalyse: C 73.40%, H 13.05%, N 12.91%, berechnet für C<sub>13</sub>H<sub>28</sub>N<sub>2</sub>: C 73.52%, H 13.29%, N 13.19%; Viskosität (siehe **2a**): [η] = 81.8 mL g<sup>-1</sup>,  $k_H = 0.18$ ; <sup>1</sup>H-NMR (HOD)[7]: δ = 1.30 (m, 12H; H-c bis H-e), 1.66 (m, 4H; H-b), 2.09 (m, 2H; H-B), 3.03 (t, <sup>3</sup>J(H,H) = 7.7 Hz, 4H; H-a), 3.11 (t, <sup>3</sup>J(H,H) = 7.9 Hz, 4H; H-A); <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, TMS): δ = 27.4 (C-c), 29.6 (C-d, e), 30.2 (C-b), 30.5 (C-B), 48.6 (C-A), 50.2 (C-a); IR (CHCl<sub>3</sub>-Film): ν [cm<sup>-1</sup>] = 3273 (N-H), 2919 (C-H), 1467 (C-H), 1129 (C-N).

**4a:** 0.13 g (0.77 mmol) **2a** und 1.12 g (1.16 mmol) **1a** werden in 20 mL Puffer[7] gelöst und 24 h bei 20 °C gerührt. Anschließend wird die Lösung mit NaHCO<sub>3</sub> auf pH 6.3 eingestellt und in kleinen Portionen 0.286 g (1.6 mmol) **3** (Aldrich) zugegeben. Dabei wird durch Zugabe von NaHCO<sub>3</sub> der pH-Wert zwischen 5.7 und 6.4 eingestellt. Nach 16 h wird auf 50 mL aufgefüllt und bis zur Konstanz des Drehwertsignals (24 h) gegen 2proz. Essigsäure und für 2 h gegen Wasser dialysiert[12] und gefriergetrocknet. Ausbeute 0.148 g (71%), weißer Feststoff, Elementaranalyse: C 63.23%, H 10.38%, N 4.99%, berechnet für (C<sub>11</sub>H<sub>23</sub>N)<sub>1</sub>(C<sub>36</sub>H<sub>60</sub>O<sub>30</sub>)<sub>0.1</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NO)<sub>0.025</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O)<sub>0.5</sub>: C 63.21%, H 10.47%, N 4.80%; <sup>1</sup>H-NMR (HOD)[7]: δ = 1.30 (m, 13.6H; H-c bis H-f), 1.50 (m, 0.4H; H-c'), 1.65 (m, 3.6H; H-b), 1.75 (m, 0.4H; H-b'), 1.95 (s, 1.5H; Acetat), 3.00 (t, <sup>3</sup>J(H,H) = 7.7 Hz, 3.6H; H-a), 3.10 (m, 0.4H; H-a'), 3.67 (m, 1.2H; H-2', H-4'), 3.85 (m, 1.8H; H-3', H-5', H-6'), 5.09 (m, 0.6H; H-1'), 7.6, 8.0, 8.6 (3m, 0.1H; Nicotinoyl).

**4b:** 0.29 g (1.37 mmol) **2b** und 4 g (4.1 mmol) **1a** werden in 20 mL Puffer[7] gegeben und 14 d bei 20 °C gerührt. Anschließend werden in kleinen Portionen 0.79 g (4.4 mmol) **3** zugegeben. Dabei wird durch Zugabe von 5 M KOH der pH-Wert zwischen 5 und 7 eingestellt. Nach 16 h wird entsprechend **4a** aufgearbeitet. Ausbeute 0.565 g (43%), weißer Feststoff, Elementaranalyse: C 48.94%, H 7.43%, N 3.11%, berechnet für (C<sub>13</sub>H<sub>28</sub>N<sub>2</sub>)<sub>1</sub>(C<sub>36</sub>H<sub>60</sub>O<sub>30</sub>)<sub>0.67</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NO)<sub>0.25</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O)<sub>2</sub>: C 50.65%, H 7.70%, N 3.12%; <sup>1</sup>H-NMR (HOD)[7]: δ = 1.29, 1.50, 1.65, 1.75 (4m, 16H; H-b', H-c, H-b bis H-e), 1.95 (s, 6H; Acetat), 2.08 (m, 2H; H-B), 3.00, 3.10 (2m, 5.6H; H-a, H-A, H-a'), 3.2–3.5 (m, 2H; -CH<sub>2</sub>-NR-C=O), 3.67 (m, 8H; H-2', H-4'), 3.86 (m, 12H; H-3', H-5', H-6'), 5.09 (m, 4H; H-1'), 7.60 (m, 0.25H; Nic.), 7.95 (m, 0.25H; Nic.), 8.62 (m, 0.5H; Nic.). Nic. = Nicotinoyl.

Eingegangen am 14. August 1991 [Z 4872]

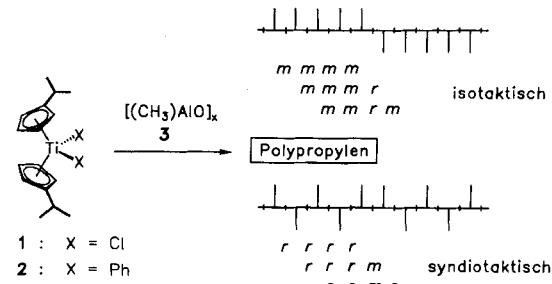
- [1] F. Cramer, *Chem. Ber.* **1951**, *84*, 851–854; F. Cramer, F. M. Henglein, *ibid.* **1957**, *90*, 2567–71; F. Cramer, *Einschlußverbindungen*, 1. Aufl., Springer, Heidelberg, **1954**, S. 1–113.
- [2] Einen Überblick liefert: J. Szegedi, *Cyclodextrin Technology in Topics in Inclusion Science* (Hrsg.: J. E. D. Davies), Kluwer, Dordrecht, **1988**.
- [3] O. S. Tee, M. Bozzi, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 7815–7816; H.-J. Schneider, N. K. Sangwan, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 924–925; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 896.
- [4] R. I. Gelb, L. M. Schwartz, D. A. Laufer, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 5875–5879; B. Klingert, G. Rihs, *Organometallics* **1990**, *9*, 1135–1141.
- [5] Einige Synthesen von Rotaxanen: Erste Synthese eines Rotaxans: I. T. Harrison, S. Harrison, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 5723–5724. Hauptketten-Polyrotaxane: N. Ogata, K. Sanui, J. Wada, *J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed.* **1976**, *14*, 459–62; H. W. Gibson, P. Engen, P. Leavalier, *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem.)* **1988**, *29*, 248–9. Seitenketten-Polyrotaxan: M. Born, H. Ritter, *Makromol. Chem. Rapid. Commun.* **1991**, *12*, 471–476.
- [6] Analog zu T. Perner, R. C. Schulz, *Br. Polym. J.* **1987**, *19*, 181–188.
- [7] Lösungsmittel: 0.1 M Natriumacetat-Puffer, pH = 4.6.
- [8]  $P_n$  wurde durch Dampfdruckosmometrie (Knauer) in CHCl<sub>3</sub>,  $P_w$  durch Gelpermeationschromatographie (Säulen: TSKGPW von Toyo Soda) in 0.5 M Natriumacetat-Puffer/Acetonitril 80/20 (v/v) bestimmt.
- [9] H. Saito, H. Yonemura, H. Nakamura, T. Matsuo, *Chem. Lett.* **1990**, 535–538.
- [10] D. J. Wood, F. E. Hruska, W. Saenger, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 1735–40.
- [11] D.h. die Signalhöhe ist auf >95% des Endwerts angestiegen.
- [12] Die Dialyse erfolgte bei 20 °C in 2proz. Essigsäure mit einem Hohlfasermembranmodul (Reichelt, Thomapor LD-OC02). Die Polymerlösung (50 mL) wurde mit einer Schlauchpumpe (Fluß 8.5 mL min<sup>-1</sup>) umgepumpt. Der Drehwert wurde kontinuierlich mit einem Polarimeter (IBZ-Meßtechnik, Braunschweig, Drift <0.002° pro Tag) gemessen.
- [13] D. h. die Cyclodextrinkonzentration ist auf <5% des Anfangswerts abgesunken.
- [14] Synthese analog W. R. Sorenson, *J. Chem. Educ.* **1965**, *42*, 8–12.

## Selektivitätskontrolle durch Temperaturvariation bei der Bildung von isotaktischem versus syndiotaktischem Polypropylen an einem Titanocen/Alumoxan-Katalysator \*\*

Von Gerhard Erker\* und Cornelia Fritze

Die syndioselektive Polymerisation von  $\alpha$ -Olefinen an beispielsweise Vanadiumkatalysatoren erfolgt vermutlich nach einem anderen Mechanismus (2-1-Insertion) als an Ziegler-Katalysatoren<sup>[11]</sup>. In einigen wenigen Fällen ist aber auch bei homogenen Katalysatorsystemen auf der Basis von Gruppe-4-Metallocenen, bei denen die Olefin-C-C-Verknüpfung auf herkömmliche Weise (1-2-Insertion) erfolgt, z.B. syndiotaktisches Polypropylen erhalten worden<sup>[22]</sup>. Bisher wurde versucht, die im Ausnahmefall beobachtete syndioselektive Propenpolymerisation an solchen Katalysatoren, die sonst in der Mehrzahl isotaktisches Polypropylen liefern, durch besondere Struktur/Selektivitätsmerkmale zu erklären. Es wurde dabei oftmals nicht hinreichend beachtet, daß die Selektivität miteinander konkurrierender Prozesse prinzipiell stark temperaturabhängig sein kann. Nur wenn der Einfluß der Reaktionstemperatur bestimmt wurde, kann es sinnvoll sein, Relationen zwischen der Struktur des Katalysatorsystems und den erzielten Selektivitäten zu diskutieren. Bei unseren Arbeiten mit homogenen Titanocen/Alumoxan-Propenpolymerisationskatalysatoren, die sich von achiralen gewinkelten Metallocenkomplexen ableiten und bei denen deshalb die Stereokontrolle der C-C-Verknüpfung nur durch das chirale Ende der wachsenden Polymerkette am aktiven Metallzentrum (Kettenendkontrolle, chain end control) erfolgt<sup>[3]</sup>, haben wir jetzt ein Beispiel gefunden, bei dem sich der Wechsel von dominierender Bildung von isotaktischem zu syndiotaktischem Blockpolymer allein durch die Änderung der Reaktionstemperatur bewerkstelligen läßt.

Wir haben Isopropylcyclopentadienyllithium mit einem halben Moläquivalent TiCl<sub>4</sub> zu [(C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>iPr)<sub>2</sub>TiCl<sub>2</sub>] **1** umgesetzt. Dessen Reaktion mit zwei Moläquivalenten PhLi in Ether lieferte [(C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>iPr)<sub>2</sub>TiPh]<sub>2</sub> **2**. Die Aktivierung von **2** mit einem großen Überschuß an Methylalumoxan **3** in Toluol/Propen (5:1) bei –50 °C lieferte einen aktiven homogenen Ziegler-Katalysator für die Propenpolymerisation (Schema 1)<sup>[4]</sup>. Es wurde wie bei der analogen Propenpoly-



Schema 1.

merisation an [Cp<sub>2</sub>TiPh]<sub>2</sub>/3 nach Ewen<sup>[3]</sup> ein isotaktisches Blockpolymer erhalten. Das am System **2/3** bei –50 °C erhaltenen Polypropylen PP1 ( $\bar{M}_n \approx 16000$ ) wurde durch eine statistische Analyse der <sup>13</sup>C-NMR-Methysignale (Penta-

[\*] Prof. Dr. G. Erker, Dipl.-Chem. C. Fritze  
Organisch-chemisches Institut der Universität  
Corrensstraße 40, W-4400 Münster

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie, der Alfred-Krupp-von-Bahlen-und-Halbach-Stiftung und dem Bundesminister für Forschung und Technologie gefördert.