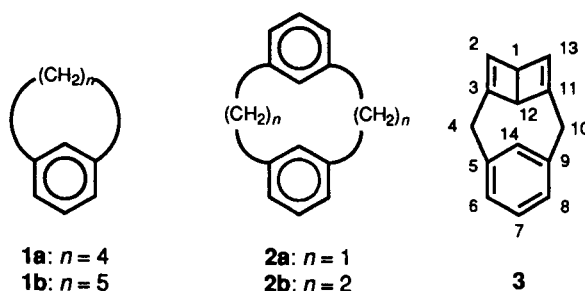


- [7] M. Y. Chern, D. A. Vennos, F. J. DiSalvo, *J. Solid State Chem.* **1992**, *96*, 415.
 [8] D. A. Papaconstantopoulos, W. E. Pickett, *Phys. Rev. B* **1992**, *45*, 4008.
 [9] P. Höhn, *Ternäre und quaternäre Nitridometallate: Verbindungen in den Systemen Lithium-Erdalkalimetall-Übergangsmetall-Stickstoff*, Dissertation, Technische Hochschule Darmstadt, **1993**. Neubestimmung der Kristallstruktur von α -Ca₃N₂ [10]: Raumgruppe *Ia*3; *a* = 1147.41(2) pm; *Z* = 16, Ca in 48e (0.34606(4), 0.11756(5), 0.10989(5)), N1 in 24d (0.4615(3), 0, 1/4) und N2 in 8b (1/4, 1/4, 1/4); *R* = 0.020; 367 unabhängige, beobachtete Reflexe; STOE-Stadi-4-Diffraktometer; 2 θ -Bereich von 3–60°; MoK α -Strahlung.
 [10] Y. Laurent, J. Lang, M. Th. Le Bihan, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1968**, *24*, 494.
 [11] W. B. Pearson, *The Crystal Chemistry and Physics of Metals and Alloys*, Wiley-Interscience, New York **1972**, S. 151.
 [12] L. Pauling, *Die Natur der Chemischen Bindung*, Verlag Chemie, Weinheim, **1962**.
 [13] A. R. Williams, J. Kübler, C. D. Glatt, *Phys. Rev. B* **1979**, *19*, 6094. Die ASW-Methode basiert auf der lokalen Dichtefunktional-Näherung und verwendet die Atomkugel-Näherung (Atomic Sphere Approximation, ASA). Bei der ASA wird der Kristall in sich überlappende Kugeln unterteilt. Die Wahl der benutzten Parameter erfolgte analog zu [14].
 [14] P. C. Schmidt, D. Stahl, B. Eisenmann, R. Kniep, V. Eyert, J. Kübler, *J. Solid State Chem.* **1992**, *97*, 93.
 [15] M. Kogachi, S. Ishibata, *J. Jpn. Inst. Met.* **1983**, *47*, 912.
 [16] M. E. Straumanis, K. S. Chopra, *Z. Phys. Chem. N.F.* **1964**, *42*, 344.

Synthese des Mono-Dewar-Benzol-Isomers von [1.1]Metacyclophan**

Von Geerlig W. Wijsman, Daniël S. van Es, Willem H. de Wolf und Friedrich Bickelhaupt*

Kleine, gespannte Cyclophane mit nicht-planaren Benzolringen finden reges Interesse wegen ihrer besonderen Struktur und Reaktivität. Hierbei spielt insbesondere die Frage eine Rolle, inwieweit die Aromatizität bei diesen Verbindungen erhalten bleibt^[1–3]. In der Reihe der einfachen Metacyclophane liegt die Grenze der Stabilität bei Raumtemperatur zwischen dem [4]Metacyclophan **1a**, das nur als kurzlebiges Intermediat abgefangen werden konnte^[1,4], und dem [5]Metacyclophan **1b**^[1,5]. Viel stabiler, und schon fast hundert Jahre lang bekannt, ist dagegen das [2.2]Metacyclophan **2b**^[6,7]. Wir wollten deshalb untersuchen, ob das [1.1]Metacyclophan **2a** als kleinste Verbindung dieser Reihe herzustellen ist, da **2a** einerseits als ein [5]Metacyclophanderivat aufgefaßt werden kann, andererseits aber – wegen der zusätzlichen Starrheit durch den aromatischen Ring in der Brücke – unter

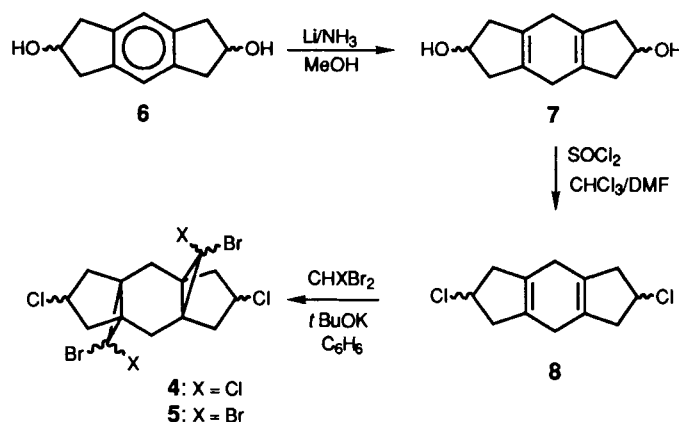


[*] Prof. Dr. F. Bickelhaupt, Drs. G. W. Wijsman, D. S. van Es, Dr. W. H. de Wolf
 Scheikundig Laboratorium, Vrije Universiteit
 De Boelelaan 1083, NL-1081 HV Amsterdam (Niederlande)
 Telefax: Int. +20/646-1479

[**] Diese Arbeit wurde von der Stiftung für Chemische Forschung in den Niederlanden (SON) mit finanziellen Mitteln der Niederländischen Organisation für wissenschaftliche Forschung (NWO) gefördert (G.W.W.).

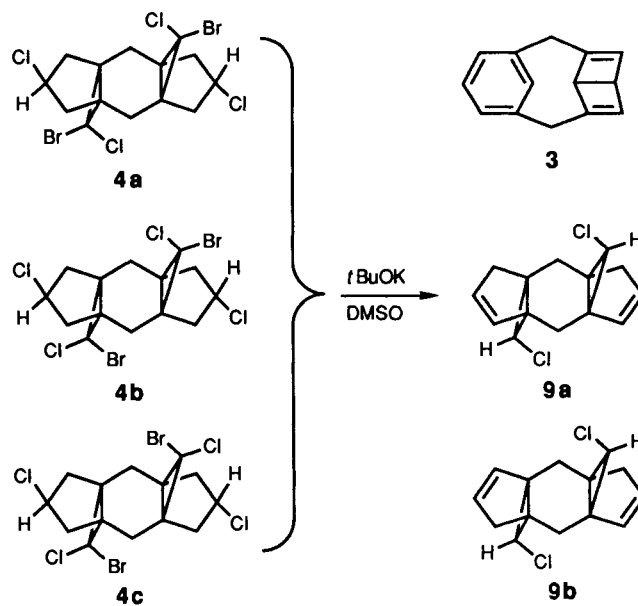
stärkerer Spannung stehen dürfte. Die Synthese von **2a** ist auch uns bisher noch nicht gelungen; jedoch berichten wir hier über das Erreichen eines wichtigen Etappenziels: die Herstellung des ebenfalls sehr gespannten Mono-Dewar-Benzol-Isomers **3**, (systematischer Name: Tetracyclo[9.1.1.1^{5,9}.-0^{3,12}]tetradeca-2,5,7,9(14),11(13)-pentaen) sowie einige seiner Reaktionen.

In Analogie zu der bei den [*n*] Metacyclophanen **1** bewährten Strategie^[1,4,5] versuchten wir die Synthese von **2a** durch vierfache Halogenwasserstoff-Eliminierung aus dem Bispropellan **4**, das in drei Stufen erhalten wurde: Birch-Reduktion von **6**^[8] zu **7**, Umsetzung zum Dichlorid **8** und zweifache Bromchlorcarben-Addition zu **4**.



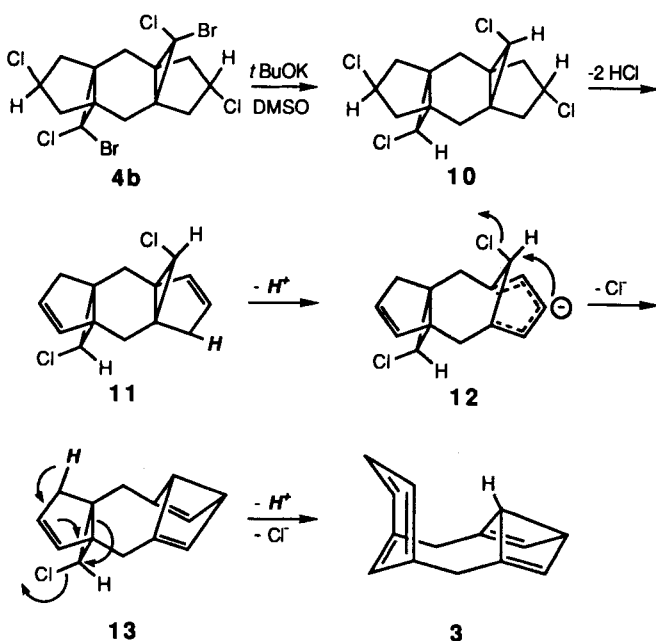
Die Verbindungen **4–8** sind Gemische von Stereoisomeren. Bei der analogen Umsetzung von **8** mit Dibromcarben zu **5** wurde eines der Stereoisomere in Kristallform isoliert und seine Struktur als **5a** (das Tetrabrom-Analogon von **4a**) röntgenographisch bestimmt^[9]; dadurch war es möglich, mit Hilfe der ¹H-NMR-Spektren die Strukturen der übrigen Isomere von **5**, und damit auch von **4**, aufzuklären.

Wird das Isomerengemisch von **4** bei Raumtemperatur mit Kalium-*tert*-butoxid in DMSO umgesetzt, entstehen außer einem gelben Polymer die Verbindungen **9a, b** und **3**. Leider erwies sich die Reinigung des nicht sehr stabilen Metacyclophanen **3** als äußerst schwierig; trotz Anwendung unterschiedlichster Trennmethode wurde **3** schließlich durch Säulenchromatographie und Kristallisation nur zu 80 % rein



erhalten; die verbleibenden 20% an **9a, b** konnten bisher noch nicht abgetrennt werden. Die postulierte Struktur von **3** als Dewar-Benzol-Isomer des erwarteten **2a** wurde durch NMR-Spektroskopie und Massenspektrometrie sowie durch chemische Umsetzungen eindeutig nachgewiesen.

Für die Strukturklärung von **3** sind besonders die ^1H -NMR-Signale aufschlußreich (400 MHz, $[\text{D}_8]\text{THF}$); die chemischen Verschiebungen der Resonanzsignale belegen das Vorliegen eines 1,3-disubstituierten Benzolrings ($\delta = 7.14$ und 6.82 , $^3J(\text{H}, \text{H}) = 7.3$ Hz, A_2B -System; $\delta = 7.24$; br.s) mit normaler Aromatizität, von Dewar-Benzol ($\delta = 5.88$, 3.38 und 2.13 !) sowie von einer benzylichen Methylenbrücke ($\delta = 4.03$, 2.95 , $^2J(\text{H}, \text{H}) = 16.5$ Hz, AB-System). Auch die ^1H -NOE- und ^{13}C -NMR-Spektren stimmen völlig mit der vorgeschlagenen Struktur überein. Sehr informativ ist das Signal des Dewar-Benzol-Protons in Position 12 ($\delta = 2.13$). Seine ungewöhnliche Lage erklärt sich aus der starken Abschirmung durch den aromatischen Ring; damit ist für den zentralen Achtring die Sessel-Boot-Konformation (Schema 1) nachgewiesen. Sie ist auch aufgrund der *trans*-Orientierung der beiden Cyclopropanringe in der Ausgangssubstanz **4** zu erwarten; interessanterweise spielt sie aber in einfachen [5]Metacyclophanen des Typs **1b** gegenüber der meist stabileren Kronen-Konformation nur eine untergeordnete Rolle^[1].

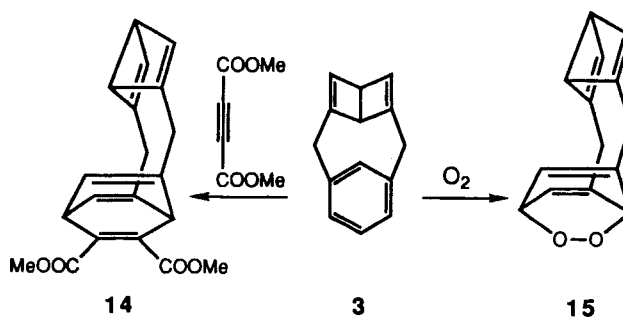


Schema 1. Postulierte Reaktionssequenz für die Bildung von **3**.

Obwohl die überraschende Bildung von **3** noch Fragen aufwirft, kann sie nach den Erfahrungen mit kleinen $[n]$ Metacyclophanen^[1] doch in groben Zügen gedeutet werden (Schema 1). Wir betrachten das Stereoisomer **4b** aufgrund der im folgenden erörterten mechanistischen und stereochemischen Aspekte als die wahrscheinlichste Vorstufe für **3**. Die Reduktion der Bromfunktion zu **10** bildet wohl die erste, schnellste Stufe der Reaktionsfolge^[10]; sie muß für die Bildung von **3** postuliert werden, ist aber auch aus den Strukturen von **9a, b** direkt abzuleiten. Daran schließt sich eine zweifache Eliminierung von Chlorwasserstoff zu **11** (oder zu dem **9b** entsprechenden Regioisomer) an, wonach Abstraktion eines allylischen Protons zu **12** mit (wahrscheinlich gleichzeitiger) elektrocyclischer Ringöffnung und schließlich intramolekulare Substitution von $\text{S}_{\text{N}}2$ -Typ des *anti*-ständigen Chloratoms die Dewar-Benzol-Teilstruktur von **13** er-

zeugt; für diese Sequenz findet sich eine perfekte Analogie in der Bildung des 2,6-Tetramethylen-Dewar-Benzols^[11]. Hierdurch wird der zentrale Ring, in **4b** ursprünglich ein Sechsering, zu einem Siebenring in **13** erweitert und die Voraussetzung für die Bildung des [5]Metacyclophans **1b** bekannt. Aromatisierung des Propellansystems von **13** zu **3** geschäffen; für den glatten Verlauf *dieses* Reaktionsschritts ist die *syn*-Stellung des Chloratoms zum Fünfring wichtig^[1, 4].

Die hohe Spannungsenergie von **3** zeigt sich in seiner Reaktivität. Die Verbindung ist bei Raumtemperatur nur begrenzt haltbar. Wie bei **1b**^[1, 12] kann auch bei **3** die Spannung verringert werden, wenn es als Dienkomponente in Diels-Alder-Reaktionen fungiert (Schema 2). Mit starken Dienophilen wie Maleinsäureanhydrid oder Tetracyanethen verläuft diese Reaktion sehr schnell; mit Dimethylacetylenedicarboxylat wurde in etwa einem Tag das Addukt **14** gebildet, das in reiner Form isoliert und durch NMR-Spektroskopie und hochauflösende Massenspektrometrie (HRMS) charakterisiert wurde. Auch an der Luft reagiert **3** mit Sauerstoff langsam zum Endoperoxid **15**. Es ist noch nicht geklärt, ob hierbei Sensibilisierung eine Rolle spielt; die Reaktion wird jedenfalls durch Bestrahlung beschleunigt.



Schema 2. Diels-Alder-Reaktionen mit **3** als Dienkomponente.

Versuche, die Dewar-Benzol-Teilstruktur von **3** thermisch oder photochemisch zu aromatisieren und damit zur Stammverbindung **2a** zu gelangen, führten bisher nicht zum Erfolg, sondern ergaben lediglich polymere Produkte.

Experimentelles

Die Synthesen von **7** [13] und **8** [14] wurden nach bekannten Methoden ausgeführt.

4: Zu einer Lösung von **8** (0.45 g, 2.0 mmol) und CHBr_2Cl (2.46 g, 12 mmol) in 20 mL wasserfreiem Benzol wurde unter Stickstoff bei 0°C über den Zeitraum von 0.5 h *t*BuOK (1.33 g, 12 mmol) zugefügt und eine weitere Stunde gerührt. Dann wurde das Reaktionsgemisch in ein kaltes Wasser/Ether-Gemisch gegossen. Der sich bildende Niederschlag wurde abfiltriert und bestand hauptsächlich aus den Stereoisomeren **4a–c**. Zur organischen Phase wurde nochmals CHBr_2Cl und *t*BuOK gegeben. Nach der üblichen Aufarbeitung wurden insgesamt 547 mg **4** (1.14 mmol, 57%) erhalten, vermutlich ein Gemisch aller zehn möglichen Stereoisomere von **4**.

4a–c: ^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 4.29$ (m, 2H; CHCl_2), 3.01–2.87 (m, 4H), 2.48–2.24 (m, 4H), 2.22 (s, 4H (**4c**)), 2.18 (AB-System, 4H, $\delta_{\text{A}} = 2.23$, $\delta_{\text{B}} = 2.13$; $^2J(\text{H}, \text{H}) = 14$ Hz (**4b**)), 2.15 (s, 4H (**4a**)); HR-MS: $\text{C}_{14}\text{H}_{14}^{79}\text{Br}^{81}\text{Br}^{35}\text{Cl}_3^{37}\text{Cl}$ (M^{++}) ber.: m/z 483.8167, gef.: m/z 483.816 \pm 0.002.

3: Zu einer Lösung von **4** (173 mg, 0.36 mmol) in 35 mL wasserfreien DMSO wurde unter Stickstoff bei Raumtemperatur über einen Zeitraum von 3 h *t*BuOK (3.6 mmol) zugefügt und noch 0.5 h gerührt. Dann wurde das Reaktionsgemisch in kaltes Wasser/Pentan gegossen. Die Wasserphase wurde fünfmal mit Pentan extrahiert; die vereinigten Pentanphasen wurden mit Wasser gewaschen, getrocknet (MgSO_4), eingedampft und chromatographiert (Al_2O_3 (Aktivitätsstufe II-III)/Pentan). Die Abtrennung von **9a, b** gelang hierbei nicht; sie wurde teilweise erreicht durch mehrfaches Kristallisieren aus Pentan. **3**: ^1H -NMR (400 MHz, $[\text{D}_8]\text{THF}$): $\delta = 7.24$ (br. s, 1H; H 14), 7.14 (t, $^3J(\text{H}, \text{H}) = 7.3$ Hz, 1H; H 7), 6.82 (d, $^3J(\text{H}, \text{H}) = 7.3$ Hz, 2H; H 6/8), 5.88 (br. s, 2H; H 2/13), 3.49 (AB-System: $\delta_{\text{A}} = 4.03$, $\delta_{\text{B}} = 2.95$, $^2J(\text{H}, \text{H}) = 16.5$ Hz, 4H; H 4/10), 3.38 (br. s, 1H; H 1), 2.13 (br. s, 1H; H 12); ^{13}C -NMR (50.29 MHz, $[\text{D}_8]\text{THF}$): $\delta = 161.5$ (s; C 3/11), 149.1 (d, $J(\text{C}, \text{H}) = 155$ Hz; C 14), 143.3 (s; C 5/9), 131.1 (d, $J(\text{C}, \text{H}) = 170$ Hz; C 2/13), 129.2 (d, $J(\text{C}, \text{H}) = 160$ Hz; C 7), 125.3 (d, $J(\text{C}, \text{H}) = 161$ Hz; C 6/8), 54.7 (d, $J(\text{C}, \text{H}) = 152$ Hz; C 12), 42.4 (d,

$J(\text{C},\text{H}) = 156 \text{ Hz}$; $\text{C}1$), 37.7 (t, $J(\text{C},\text{H}) = 129 \text{ Hz}$, $\text{C}4/10$); HR-MS: $\text{C}_{14}\text{H}_{12}$ (M^{+}) ber.: m/z 180.0939, gef.: m/z 180.092 ± 0.001 .
 Diels-Alder-Reaktionen: Die Reaktionen wurden in einem NMR-Röhrchen ausgeführt. Eine Lösung von **3** in CDCl_3 wurde mit einem kleinen Überschuß des Dienophils versetzt und der Reaktionsablauf mit ^1H -NMR-Spektroskopie verfolgt. Im Fall von **14** und **15** gelang die Reinsynthese durch Säulenchromatographie (Kieselgel bzw. Aluminiumoxid; Eluens Pentan/Ether).
14: ^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 6.59$ (ddd, $^3J(\text{H},\text{H}) = 5.6 \text{ Hz}$, $^4J(\text{H},\text{H}) = 4J(\text{H},\text{H}) = 2 \text{ Hz}$, 2H), 6.49 (d, $J(\text{H},\text{H}) = 2 \text{ Hz}$; 2H (Dewar-Benzol)), 4.83 (t, $^3J(\text{H},\text{H}) = 5.6 \text{ Hz}$, 1H), 4.73 (t, $^4J(\text{H},\text{H}) = 2 \text{ Hz}$, 1H), 3.79 (s, 3H; Me), 3.76 (s, 3H; Me), 3.60 (m, 1H), 3.49 (m, 1H), 3.13 (AB-System mit einer weiteren Kopplung: $\delta_A = 3.26$ (d), $\delta_B = 3.00$ (br. s), $^2J(\text{H},\text{H}) = 15.8 \text{ Hz}$, $^4J(\text{H}_A,\text{H}) = 2 \text{ Hz}$, 4H); ^{13}C -NMR (50.29 MHz, CDCl_3): $\delta = 166.2$ (s), 166.0 (s), 156.1 (s), 153.3 (s), 147.5 (s), 145.6 (s), 139.0 (d, $J(\text{C},\text{H}) = 172 \text{ Hz}$), 136.1 (d, $J(\text{C},\text{H}) = 175 \text{ Hz}$), 56.3 (d, $J(\text{C},\text{H}) = 145 \text{ Hz}$), 52.2 (q, $J(\text{C},\text{H}) = 147 \text{ Hz}$), 52.1 (d, $J(\text{C},\text{H}) = 147 \text{ Hz}$), 52.0 (q, $J(\text{C},\text{H}) = 147 \text{ Hz}$), 48.1 (d, $J(\text{C},\text{H}) = 145 \text{ Hz}$), 43.4 (d, $J(\text{C},\text{H}) = 161 \text{ Hz}$), 33.0 (t, $J(\text{C},\text{H}) = 129 \text{ Hz}$); HR-MS: $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{O}_4$ (M^{+}) ber.: m/z 322.1205, gef.: m/z 322.121 ± 0.001 .
15: ^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 6.62$ (ddd, $^3J(\text{H},\text{H}) = 5.7 \text{ Hz}$, $^4J(\text{H},\text{H}) = 4J(\text{H},\text{H}) = 2 \text{ Hz}$, 2H), 6.48 (d, $^4J(\text{H},\text{H}) = 2 \text{ Hz}$; 2H (Dewar-Benzol)), 5.11 (t, $^3J(\text{H},\text{H}) = 5.7 \text{ Hz}$, 1H), 4.95 (br. s, 1H), 3.62 (m, 1H), 3.56 (br. s, 1H), 3.16 (AB-System mit einer weiteren Kopplung: $\delta_A = 3.39$ (d), $\delta_B = 2.93$ (br. s), $^2J(\text{H},\text{H}) = 16.3 \text{ Hz}$, $^4J(\text{H}_A,\text{H}) = 2 \text{ Hz}$, 4H); ^{13}C -NMR (50.29 MHz, CDCl_3): $\delta = 154.6$, 151.7, 140.2, 131.5, 79.6, 72.1, 52.1, 43.7, 32.9; HR-MS: $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_2$ (M^{+}) ber.: m/z 212.0837, gef.: m/z 212.084 ± 0.001 .

Eingegangen am 7. Januar 1993 [Z 5800]

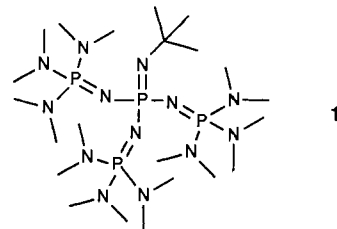
- [1] F. Bickelhaupt, *Pure Appl. Chem.* **1990**, 62, 373, zit. Lit.
- [2] Y. Tobe, A. Takemura, M. Jimbo, T. Takahashi, K. Kobiro, K. Kakiuchi, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 3479, zit. Lit.; F. Bockisch, H. Dreeskamp, T. von Haugwitz, W. Tochtermann, *Chem. Ber.* **1991**, 124, 1831, zit. Lit.
- [3] L. W. Jenneskens, E. N. van Eenige, J. N. Louwen, *New J. Chem.* **1992**, 16, 775, zit. Lit.; T. J. Lee, J. E. Rice, R. B. Remington, W. D. Allen, H. F. Schaefer III, *Chem. Phys.* **1988**, 123, 1, zit. Lit.; F. Bockisch, J. C. Rayez, D. Liotard, B. Duguay, *J. Comput. Chem.* **1992**, 13, 1047.
- [4] G. B. M. Kostermans, P. van Dansik, W. H. de Wolf, F. Bickelhaupt, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 7887.
- [5] J. W. van Straten, W. H. de Wolf, F. Bickelhaupt, *Tetrahedron Lett.* **1977**, 4667.
- [6] M. Pellegrin, *Rec. Trav. Chim.* **1899**, 18, 457.
- [7] P. M. Keen, S. M. Rosenfeld, *Cyclophanes*, Vol. 1, Academic Press, New York, **1983**.
- [8] L. Trøgen, U. Edlund, *Acta Chim. Scand. Ser. B* **1979**, 33, 109.
- [9] Wir danken Dr. A. L. Spek, Rijksuniversiteit Utrecht, für die Mitteilung dieses unveröffentlichten Ergebnisses.
- [10] Die Reduktion der Bromfunktion in 1,1-Bromhalogenocyclopropanen durch $t\text{BuOK}$ in DMSO scheint eine allgemeine Reaktion zu sein; G. W. Wijsman, unveröffentlicht.
- [11] L. A. M. Turkenburg, J. W. van Straten, W. H. de Wolf, F. Bickelhaupt, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 3256.
- [12] L. A. M. Turkenburg, P. M. L. Blok, W. H. de Wolf, F. Bickelhaupt, *Angew. Chem.* **1982**, 94, 291; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1982**, 21, 298.
- [13] P. W. Rabideau, *Tetrahedron* **1989**, 45, 1579.
- [14] G. A. C. Gough, H. King, *J. Chem. Soc.* **1928**, 2436.

Die P4-Phosphazenenbase als Teil eines metallfreien Initiatorsystems für die anionische Polymerisation von Methacrylsäuremethylester**

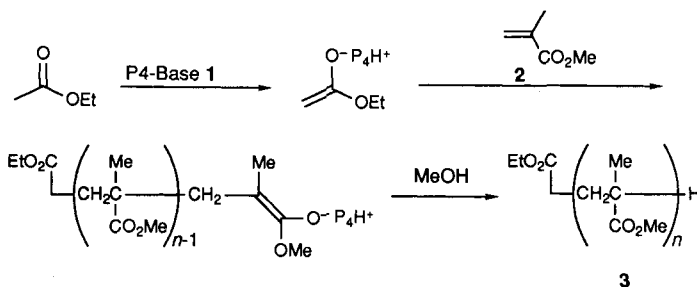
Von Thomas Pietzonka und Dieter Seebach*

Die anionische Polymerisation von sogenannten aktivierten Olefinen, für die das Methacrylat ein Prototyp ist, führt dann zu besonders hochmolekularen Produkten ($M_n > 10000 \text{ g mol}^{-1}$) geringer Dispersität ($M_w/M_n < 1.3$), wenn man mit Systemen arbeitet, die entweder metallfrei sind^[1, 2] oder ein Metall mit sehr sperriger Ligandensphäre enthalten^[3–7], und wenn der Kettenstartschritt irreversibel ist^[8]. Als Gegen-

ionen für das wachsende Polymer mit anionischem Kopf eignen sich vor allem voluminöse („weiche“) Kationen wie Bu_4N^+ oder $(\text{Me}_2\text{N})_3\text{S}^+$. Bei der von Schwesinger und Schlemper entwickelten P4-Phosphazenenbase **1**^[9] ist nach der Protonierung die positive Ladung auf 17 (!) Zentren im Molekül delokalisiert, was eine ungewöhnliche Reaktivität zur Folge hat^[10]; wir haben überprüft, ob **1** aufgrund dieser Eigenschaft (extrem weiches Kation) anionische Polymerisationen katalysieren kann.



Es zeigt sich, daß Methacrylsäuremethylester (MMA) **2** mit Hilfe der P4-Base **1** in unterschiedlichen Lösungsmitteln, sowohl bei tiefer als auch bei erhöhter Temperatur, in guten Ausbeuten zu Polymethylmethacrylat **3** polymerisiert werden kann. Zu Beginn der Reaktion wurde Essigsäureethylester mit P4-Base zu einem Initiatorsystem umgesetzt und anschließend kontinuierlich **2** zugegeben. Nach 30 min wurde die Polymerisation durch Zugabe von Methanol abgebrochen.



Die erhaltenen Polymethacrylate weisen alle Molmassen von $M_n > 10000 \text{ g mol}^{-1}$ ^[11] auf, wobei die beobachtete Polydispersität $D (M_w/M_n)$ ^[11] stark von den Reaktionsbedingungen abhängt: Während in unpolaren Lösungsmitteln wie Toluol oder Hexan breitverteilte Polymermischungen erhalten werden, führen Polymerisationen im polareren Tetrahydrofuran (THF) zu eng verteilten Produkten mit D -Werten von bis zu 1.11 (Tabelle 1).

Die erreichten Molmassen waren in den Versuchen 1–3 (siehe Tabelle 1) jeweils deutlich höher als aus dem Verhältnis Initiator/Monomer berechnet; offensichtlich führten nicht alle P4-Moleküle **1** zu einem Kettenstart. Bei der Polymerisation in THF beobachtete man eine starke Temperaturabhängigkeit des Verhältnisses $M_n(\text{theor.})/M_n$ als auch der Dis-

Tabelle 1. Mittlere Molekulargewichte und Polydispersitäten D von Polymethylmethacrylaten mit P4-Base/Essigester (EE) als Initiator [11]. RT = Raumtemperatur.

Nr.	Bedingungen	Verhältnis EE/P4/MMA	$M_n(\text{theor.})$ [kg mol ⁻¹]	M_n [kg mol ⁻¹]	M_w [kg mol ⁻¹]	D
1	Toluol/RT	1:1:76	7.5	10.5	18.4	1.80
2	Hexan/RT	1:1:85	8.4	17.2	35.8	1.82
3	THF/–78 °C	1:1:55	5.5	44.3	101.5	2.29
4	THF/RT	1:1.1:126	11.0	12.2	14.9	1.22
5	THF/60 °C	1:1.1:126	11.0	15.2	16.9	1.11
6	THF/60 °C	1:1.1:378	35.0	22.2	26.3	1.18
7	THF/60 °C	0:1.0:161	16.1	33.0	68.0	2.05

[*] Prof. Dr. D. Seebach, Dr. T. Pietzonka
 Laboratorium für Organische Chemie
 der Eidgenössischen Technischen Hochschule
 ETH-Zentrum
 Universitätsstrasse 16, CH-8092 Zürich (Schweiz)

[**] Teil der Doktorarbeit von Thomas Pietzonka, Dissertationsnummer 10000, ETH Zürich, **1992**.