

$J(C,H) = 156$ Hz; C1), 37.7 (t, $J(C,H) = 129$ Hz, C4/10); HR-MS: $C_{14}H_{12}$ (M^+) ber.: m/z 180.0939, gef.: m/z 180.092 \pm 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, $CDCl_3$): δ = 6.59 (ddd, $^3J(H,H) = 5.6$ Hz, $^4J(H,H) = 4J(H,H) = 2$ Hz, 2H), 6.49 (d, $J(H,H) = 2$ Hz, 2H(Dewar-Benzol)), 4.83 (t, $^3J(H,H) = 5.6$ Hz, 1H), 4.73 (t, $^4J(H,H) = 2$ 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), $^2J(H,H) = 15.8$ Hz, $^4J(H_A,H) = 2$ Hz, 4H); ^{13}C -NMR (50.29 MHz, $CDCl_3$): δ = 166.2 (s), 166.0 (s), 156.1 (s), 153.3 (s), 147.5 (s), 145.6 (s), 139.0 (d, $J(C,H) = 172$ Hz), 136.1 (d, $J(C,H) = 175$ Hz), 56.3 (d, $J(C,H) = 145$ Hz), 52.2 (q, $J(C,H) = 147$ Hz), 52.1 (d, $J(C,H) = 147$ Hz), 52.0 (q, $J(C,H) = 147$ Hz), 48.1 (d, $J(C,H) = 145$ Hz), 43.4 (d, $J(C,H) = 161$ Hz), 33.0 (t, $J(C,H) = 129$ Hz); HR-MS: $C_{20}H_{18}O_4$ (M^+) ber.: m/z 322.1205, gef.: m/z 322.121 \pm 0.001.

15: 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ = 6.62 (ddd, $^3J(H,H) = 5.7$ Hz, $^4J(H,H) = 4J(H,H) = 2$ Hz, 2H), 6.48 (d, $^4J(H,H) = 2$ Hz, 2H(Dewar-Benzol)), 5.11 (t, $^3J(H,H) = 5.7$ 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), $^2J(H,H) = 16.3$ Hz, $^4J(H_A,H) = 2$ Hz, 4H); ^{13}C -NMR (50.29 MHz, $CDCl_3$): δ = 154.6, 151.7, 140.2, 131.5, 79.6, 72.1, 52.1, 43.7, 32.9; HR-MS: $C_{14}H_{12}O_2$ (M^+) ber.: m/z 212.0837, gef.: m/z 212.084 \pm 0.001.

Eingegangen am 7. Januar 1993 [Z 5800]

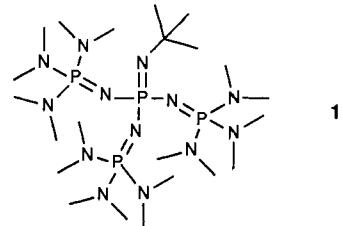
- [1] F. Bickelhaupt, *Pure Appl. Chem.* **1990**, *62*, 373, zit. Lit.
- [2] Y. Tobe, A. Takemura, M. Jimbo, T. Takahashi, K. Kobiro, K. Kakiuchi, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 3479, zit. Lit.; F. Bockisch, H. Dreskamp, T. von Haugwitz, W. Tochtermann, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 1831, zit. 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. Keehn, 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*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-Phosphazenebase als Teil eines metallfreien Initiatorsystems für die anionische Polymerisation von Methacrylsäuremethylester**

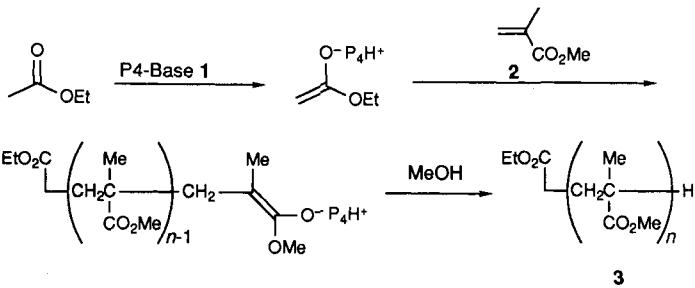
Von Thomas Pietzonka und Dieter Seebach*

Die anionische Polymerisation von sogenannten aktivierten Olefinen, für die das Methacrylat ein Prototyp ist, führt dann zu besonders hochmolekularen Produkten ($M_n > 10000$ 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 Kettenstartschnitt irreversibel ist^[8]. Als Gegen-

ionen für das wachsende Polymer mit anionischem Kopf eignen sich vor allem voluminöse („weiche“) Kationen wie Bu_4N^+ oder $(Me_2N)_3S^+$. Bei der von Schwesinger und Schlempfer entwickelten P4-Phosphazenebase **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 $M_n > 10000$ 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
Universitätstrasse 16, CH-8092 Zürich (Schweiz)

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

persität D : Bei -78°C resultierten breite Verteilungen mit zu hoher Molmasse, bei höheren Temperaturen (Versuche 4–6) stimmten die erzielten Molmassen gut mit den erwarteten Werten überein, was zeigt, daß die P4-Base unter diesen Bedingungen anionische Polymerisationen effektiv initiiieren kann. Die engsten Molmassenverteilungen wurden bei der Polymerisation in THF bei erhöhter Temperatur (60°C) erhalten (Versuche 5 und 6 in Tabelle 1). Die in THF gebildeten Polymethacrylate haben alle einen Anteil von etwa 78 % an syndiotaktischen Diaden^[12] im Gegensatz zu anionischen Polymerisationen mit metallhaltigen Initiatoren, bei denen vorwiegend isotaktische Diaden erhalten werden^[13]. Vorversuche haben gezeigt, daß mit dem hier verwendeten Initiatorsystem auch das weniger reaktive Monomer Acrylsäureethylester polymerisiert werden kann. Die Initiation der Polymerisation findet auch ohne den Zusatz von Essigester statt, allerdings werden breitere Molmassenverteilungen erhalten (Tabelle 1, Versuch 7).

Weitere Versuche unter den für anionische Polymerisationen geforderten Bedingungen an Reinheit der Monomere und Lösungsmitteln sind im Gange, wobei abzuklären ist, ob das mit der P4-Base erzeugte Polymer „lebt“, d. h. ob möglicherweise Blockcopolymerisationen mit unterschiedlichen Monomeren durchgeführt werden können.

Experimentelles

Arbeitsvorschrift zur Polymerisation von MMA mit P4-Base: In einem ausgeheizten 100 mL-Zweihalsrundkolben mit Argonanschluß und Septumkappe wurden in 50 mL THF 45 μL (0.49 mmol) Essigester vorgelegt. Nach Erreichen der Reaktionstemperatur wurde eine Lösung von 325 mg (0.34 mmol) P4-Base in 0.2 mL THF zugegeben und dann tropfenweise über einen Zeitraum von 20 min 20 mL (190 mmol) Methacrylsäuremethylester **2**. Nach 30 min Rühren wurden 1 mL Methanol zugespritzt und die Reaktionslösung am Rotationsverdampfer eingeeengt. Der Rückstand wurde in möglichst wenig THF gelöst und aus ca. 200 mL Methanol gefällt. Das Polymer wurde im Hochvakuum bei 50°C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet, wobei man 16.4 g (87%) Polymer mit $M_n = 22\,200 \text{ g mol}^{-1}$, $D = 1.18$ [11] als farbloses, sprödes Pulver erhielt. $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, $\text{C}_6\text{D}_5\text{Cl}$, 80°C): $\delta = 1.3$ (br.s, CH_3 (syndiotaktische Triade)), 1.4 (br.s, CH_3 (heterotaktische Triade)), 1.5 (br.s, CH_3 (isotaktische Triade)), 2.0–2.5 (br.m, CH_2), 3.7 (br.s, OCH_3) (für die Zuordnung wurde eine kommerzielle Vergleichsprüfung verwendet, siehe auch [12]).

Eingegangen am 18. Dezember 1992 [Z 5756]

- [1] Eine der klassischen Kettenabbruchsreaktionen ist das sogenannte backbiting, eine intramolekulare Claisen-Kondensation, die in Gegenwart von Metallkationen wie Li^+ oder Na^+ abläuft und zu niedermolekularen Polymeren führt: M. Morton, *Anionic Polymerisation, Principles and Practice*, Academic Press, New York, 1983.
- [2] M. T. Reetz, R. Ostarek, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1988**, 213.
- [3] O. W. Webster, W. R. Hertler, D. Y. Sogah, W. B. Farnham, T. V. Rajan Babu, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 5706; O. W. Webster, W. R. Hertler, D. Y. Sogah, G. M. Cohen, *Macromolecules* **1987**, *20*, 1473.
- [4] T. Adachi, H. Sugimoto, T. Aida, S. Inoue, *Macromolecules* **1992**, *25*, 2280.
- [5] D. G. H. Ballard, R. J. Bowles, D. M. Haddleton, S. N. Richards, R. Sel-lens, D. L. Twose, *Macromolecules* **1992**, *25*, 5907.
- [6] S. K. Varshney, R. Jérôme, P. Bayard, C. Jacobs, R. Fayt, P. Teyssié, *Macromolecules* **1992**, *25*, 4457.
- [7] H. Yasuda, M. Furo, H. Yamamoto, *Macromolecules* **1992**, *25*, 5115.
- [8] M. T. Reetz, T. Knauf, U. Minet, C. Bingel, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1422; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 1373.
- [9] R. Schwesinger, H. Schlempfer, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 1212; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 1167; R. Schwesinger, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **1990**, *38*, 1214.
- [10] T. Pietzonka, D. Seebach, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 1837; *Angew. Chem.* **1992**, *125*, 1543; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1481.
- [11] Die Analytik erfolgte durch Gelpermeations-Chromatographie (GPC) durch Vergleich mit einem Polystyrolstandard und Laser-Kleinwinkel-Lichtstreuungs(LALLS)-Experimenten. Wir danken Herrn O. Keiser für die Hilfe bei der GPC-Analytik der Polymere und Herrn M. Colussi für die Durchführung der LALLS-Messungen am Institut für Polymere, ETH-Zentrum.
- [12] NMR-spektroskopisch bestimmt: F. A. Bovey, *High Resolution NMR of Macromolecules*, Academic Press, New York, 1972; H. G. Elias, *Makromoleküle*, 5. Auflage, Hüthig & Wepf, Basel, 1990.
- [13] H. Yuki, K. Hatada, *Adv. Polym. Sci.* **1979**, *31*, 1; M. T. Reetz, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1028; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 994.

5-Dimethylamino-5'-nitro-2,2'-bithiophen – ein neuer Farbstoff mit ausgeprägter positiver Solvatochromie**

Von Franz Effenberger* und Frank Würthner

Professor Emanuel Vogel und Professor Klaus Hafner
zu ihren 65. Geburtstagen gewidmet

Alle wesentlichen bisherigen Befunde über Lösungsmittelparameter, ihre Ermittlung und ihre jeweiligen Vor- und Nachteile bei der Anwendung auf die verschiedenartigsten Reaktionen hat C. Reichardt fundiert zusammengefaßt^[1]. Demnach eignet sich die UV/VIS-spektroskopisch leicht bestimmbarer Solvatochromie spezieller Verbindungen zur empirischen Ermittlung von Lösungsmittelparametern besonders gut. Von den vielen untersuchten Verbindungstypen haben sich drei wegen ihrer ausgeprägten solvatochromen Eigenschaften als besonders gute Modelle zur Erfassung von Lösungsmittelparametern erwiesen: a) die von Kosower aus den lösungsmittelabhängigen (intermolekularen) Charge-Transfer(CT)-Übergängen bei Pyridinium-Verbindungen ermittelten Z-Werte^[2], b) die von Dimroth, Reichardt et al. über die längstwellige UV/VIS-Absorption von Pyridinium-N-phenoxiden erhaltenen $E_{\text{T}}(30)$ -Werte^[3] und c) die von Taft, Kamlet et al. aus der längstwälligen Absorption Donor-Acceptor-substituierter Benzol- und Styrolderivate abgeleiteten π^* -Werte^[4].

Die Z-Werte haben gegenüber den $E_{\text{T}}(30)$ -Werten den Nachteil, daß in höher polaren Solventien der CT-Übergang von der starken $\pi \rightarrow \pi^*$ -Absorption überlagert wird, was den Anwendungsbereich der Z-Werte deutlich einschränkt. Ein weiterer Vorteil der $E_{\text{T}}(30)$ - gegenüber den Z-Werten ist die enorme Breite des durch die Solvatochromie bedingten Absorptionsbereichs, der zudem weitgehend im Sichtbaren liegt. Ein Nachteil bei den $E_{\text{T}}(30)$ -Werten ist die starke Basizität der zu ihrer Ermittlung dienenden Phenolate. Für Lösungsmittel erhöhte Acidität sind deshalb $E_{\text{T}}(30)$ -Werte nicht zugänglich. Dieser Nachteil kann, bis zu einem gewissen Maß, durch Verwendung schwächer basischer Pyridinium-N-phenoxide kompensiert werden^[5]. Wegen der spezifischen Wechselwirkungen protischer und Lewis-saurer Lösungsmittel mit der Phenolatgruppe sind die E_{T} -Werte dieser Lösungsmittel kein allgemeines Maß für die Lösungsmittelpolarität^[6]. Bei allen Farbstoffen mit negativer^[7] Solvatochromie, die im Elektronengrundzustand als Betaine mit negativ geladener Phenolatgruppe vorliegen, treten diese spezifischen Solvatationseffekte auf^[3, 8]. Farbstoffe mit positiver^[7] Solvatochromie weisen geringere spezifische Wechselwirkungen auf und sind deshalb zur Beschreibung der Lösungsmittelpolarität im Sinne unspezifischer elektrostatischer Wechselwirkungen generell besser geeignet.

Da bislang kein allgemein verwendbarer positiv solvatochromer Farbstoff existiert^[9], haben Kamlet und Taft eine „gemittelte“ π^* -Skala aus dem Solvatochromieverhalten von sieben Standard- und etwa 40 Hilfsverbindungen definiert. Diese Skala gibt zwar im wesentlichen die Stabilisierung des angeregten Zustandes durch elektrostatische Wechselwirkungen korrekt wieder, es liegt ihr jedoch im Gegensatz zur $E_{\text{T}}(30)$ - und zur Z-Skala kein eindeutiger, gut

[*] Prof. Dr. F. Effenberger, Dipl.-Chem. F. Würthner
Institut für Organische Chemie der Universität
Pfaffenwaldring 55, W-7000 Stuttgart 80
Telefax: Int. +711/685-4269

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SFB 329) und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Prof. W. Liptay, Mainz, danken wir für sein Programm SOLVDEPE, Dr. R. Wortmann und Herrn P. Krämer für die EFISH- und elektrooptischen Absorptionsmessungen sowie Frau S. Henkel für die Bestimmung der Kristallstruktur.