

erforderlich. Wenn unsere Reaktion bei 100 °C in 1,2-Cl₂C₆H₄ mit C₆Me₆ durchgeführt wird, entstehen teilmethylierte Benzole sowie alkyliertes Solvens^[14].

Untersuchungen zur Übertragung dieser Reaktionen unter Einbeziehung einer Funktionalisierung der Kohlenwasserstoffe auf andere Kohlenwasserstoff-Umlagerungen sowie auf eine in bezug auf Zirkonium katalytische Reaktionsführung sind im Gange. Es sollte noch erwähnt werden, daß die Lösung von Durol/ZrCl₄ in CH₂Cl₂ auch als Quelle für eine lösliche, schwach solvatisierte Form von dimerem ZrCl₄ verwendet werden kann.

Experimentelles

1: ZrCl₄ (40.0 g, 171.7 mmol) löst sich in Gegenwart von Durol (23.05 g, 171.7 mmol) innerhalb von 15–18 h in 100 mL CH₂Cl₂ unter Bildung einer rotvioletten Lösung. Zu einem 5.0 mL Aliquot dieser Lösung wird 5 mL THF gegeben, wonach [ZrCl₄(thf)₂] isoliert werden konnte. Als organisches Hauptprodukt wird Durol identifiziert (GC-MS); daneben werden signifikante Mengen an C₆Me₃H und C₆Me₆ sowie alle C₆H₃Me₃-Isomere detektiert. Nach einer Reaktionszeit von sechs Monaten bei Raumtemperatur ist das ursprünglich eingesetzte Durol vollständig in C₆Me₃H und C₆Me₆ im molaren Verhältnis 4:3 und einer Gesamtausbeute von 90% überführt; die Durol-Isomere sind nur noch zu 1% vorhanden, die Mengen an anderen demethylierten Spezies wie die Mesitylen-Isomere oder unlösliche Produkte wurden nicht bestimmt. Auf indirektem Weg haben wir nachgewiesen, daß unlösliche Diarylmethane mit verbrückenden CD₂-Einheiten durch eine ZrCl₄-unterstützte Reaktion von Benzol und Toluol mit CD₂Cl₂ gebildet werden. Zugabe von THF zur abreagierten Lösung ergibt [ZrCl₄(thf)₂] (95%).

2: Eine ZrCl₄/Durol-Lösung in CH₂Cl₂ wird einen Monat lang bei Raumtemperatur stehen gelassen und dann zur Trockene eingedunstet. Der Rückstand wird aus 1,2-Cl₂C₆H₄ umkristallisiert, wobei 2 in 93% Ausbeute erhalten wird. Elementaranalyse für C₂₃H₃₄Cl₁₆Zr₄: ber.: C 22.23, H 2.76; gef.: C 23.01, H 2.95. 2 zersetzt sich bei Zugabe von THF unter Bildung einer 1:1-Mischung aus C₆Me₃H und C₆Me₆. Kristalldaten für 2: [Zr₂Cl₈(C₁₂H₁₈O₃(C₁₁H₁₆O₃))₂], orthorhombisch, Raumgruppe *Pnma*, *a* = 19.514(3), *b* = 13.266(3), *c* = 8.130(6) Å, *V* = 2104.6(1.7) Å³, *Z* = 4.

3: Eine Suspension von ZrCl₄ (2.50 g, 1.7 mmol) und C₆Me₆ (0.865 g, 5.30 mmol) in 150 mL 1,2-Cl₂C₆H₄ wird zum Sieden erhitzt, bis eine klare Lösung vorliegt. Die Lösung wird dann auf Raumtemperatur abgekühlt, wobei 3 als mikrokristalliner Feststoff anfällt (90%). Elementaranalyse für C₁₂H₁₈Cl₈Zr₂: ber.: C 22.94, H 2.89; gef.: C 23.01, H 2.97.

Durol-Umlagerung: Die schwach katalytische Umwandlung von Durol in C₆Me₆ und C₆Me₃H in CH₂Cl₂ wurde bei großen Durol/ZrCl₄-Verhältnissen beobachtet. Durol wird zu ca. 40% in C₆Me₆ und C₆Me₃H innerhalb eines Tages bei Verwendung eines Durol/ZrCl₄-Verhältnisses von 10:1 überführt. Zur Beschleunigung der Reaktion und Demonstration des katalytischen Ablaufs wurde ein großes ZrCl₄/Substrat-Verhältnis gewählt. Mit einem ZrCl₄/Durol-Verhältnis von 4:1 wird Durol in CH₂Cl₂ innerhalb eines Tages vollständig umgewandelt. Der ersten Zugabe von Durol zu der Suspension von ZrCl₄ in CH₂Cl₂ können bei Einhaltung dieser Mengenverhältnisse weitere folgen, ohne daß die Aktivität merklich nachläßt. Die vollständige Umwandlung dauert jeweils einen Tag. Auf diese Weise übersteigt die ZrCl₄-unterstützte Durol-Umwandlung deutlich den stöchiometrischen Wert, nämlich um das 20fache.

Eingegangen am 1. März 1995 [Z 7751]

Stichworte: Arenkomplexe · Isomerisierungen · Jacobsen-Umlagerung · Kohlenwasserstoffe · Zirkoniumverbindungen

- [1] a) J. A. Davies, P. L. Watson, J. F. Liebman, A. Greenberg, *Selective Hydrocarbon Activation*, VCH, New York, 1990; b) *Activation and Functionalization of Alkanes* (Hrsg.: C. L. Hill), Wiley, New York, 1989; c) A. E. Shilov, *Activation of Saturated Hydrocarbons by Transition Metal Complexes*, Reidel, Ingham, MA, 1984; d) W. D. Jones, F. J. Feher, *Acc. Chem. Res.* **1989**, 2, 91; e) A. D. Ryabov, *Chem. Rev.* **1990**, 90, 403; f) A. Sen, *Acc. Chem. Res.* **1988**, 21, 421; g) R. H. Crabtree, *Chem. Rev.* **1985**, 85, 245.
- [2] a) I. P. Rothwell, *The Homogeneous Activation of Carbon-Hydrogen Bonds by Electrophilic Metal Systems*, Kapitel 3 in [1a]; b) P. L. Watson, *C-H Bond Activation with Complexes of Lanthanides and Actinide Elements*, Kapitel 4 in [1a]; c) I. P. Rothwell, *The Homogeneous Activation of Carbon-Hydrogen Bonds by High Valent Early d-Block, Lanthanides and Actinide Metal Systems*, Kapitel 5 in [1b].
- [3] a) J. A. Labinger, A. M. Herring, J. E. Bercaw, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 5628; b) G. A. Luinstra, J. A. Labinger, J. E. Bercaw, *ibid.* **1993**, 115, 3004; c) J. A. Labinger, A. M. Herring, D. K. Lyon, G. A. Luinstra, J. E. Bercaw, I. T. Horváth, K. Eller, *Organometallics* **1993**, 12, 895; d) A. Sen, M. Lia, L.-C. Kao, A. C. Hutson, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 6385.

- [4] a) G. A. Olah, G. K. Surya Prakash, J. Sommer, *Super-Acids*, Wiley, New York, 1985; b) P. Vogel, *Carbocation Chemistry*, Elsevier, Amsterdam, Holland, 1985, zit. Lit.; c) J. Sommer, M. Muller, K. Laali, *New J. Chem.* **1982**, 6, 3; M. Siskin, J. Porcelli, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, 96, 3640, 3641; *ibid.* **1976**, 98, 5413; *ibid.* **1978**, 100, 1838.
- [5] ZrCl₄ (10.0 g, 42.9 mmol) kann in 100 mL CH₂Cl₂ in Gegenwart von Mesitylen (10.32 g, 85.9 mmol) innerhalb von 15–20 h in Lösung gebracht werden.
- [6] Kristalldaten für 3: C₁₂H₁₈Cl₈Zr₂, orthorhombisch, Raumgruppe *Pnma*; *a* = 19.524(4), *b* = 13.218(3), *c* = 8.355(4) Å, *V* = 2156.2(12) Å³, *Z* = 4, $\rho_{\text{calc.}}$ = 1.936 g cm⁻³; Mo_{K α} -Strahlung (λ = 0.71069 Å), $\mu(\text{MoK}\alpha)$ = 19.48 cm⁻¹; Kristalldimensionen: 0.21 × 0.30 × 0.38 mm. Die Struktur wurde mit der Schweratom-Methode (Patterson, SHELXS-76) gelöst. Alle Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert. Die großen Schwingungsellipsoide der Methyl-Kohlenwasserstoffe legen eine Fehlordnung nahe, die möglicherweise auf eine azentrische Raumgruppe schließen läßt. Wir haben deshalb versucht, die Struktur in der azentrischen Raumgruppe *Pna2₁* zu verfeinern, scheiterten jedoch wegen starker Korrelationen zwischen den pseudosymmetrischen Parametern. Die großen Schwingungsellipsoide in der zentrosymmetrischen Verfeinerung werden deshalb einer Rotation des Hexamethylbenzols innerhalb einer Ebene senkrecht zum Vektor Zr-Ringzentrum zugeschrieben. Die Wasserstoffatome wurden nicht berücksichtigt. Die Verfeinerung wurde mit allen unabhängigen Reflexen mit SHELX-92 durchgeführt. Für 1948 unabhängige, bei Raumtemperatur gemessene ($6 < 2\theta < 50^\circ$) und absorptionskorrigierte Reflexe [$I > 2\sigma(I)$] konvergierte die Verfeinerung bei $wR2 = 0.092$ ($R = 0.042$ für 1098 unabhängige, beobachtete Reflexe). Alle Rechnungen wurden mit einem Encore-91-Computer durchgeführt. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.
- [7] G. D. Gillis, M.-J. Tudoret, M. C. Baird, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 2543; M. Boehmann, G. Karger, A. J. Jaggard, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1990**, 1038; C. Pellecchia, A. Grassi, A. Immirzi, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 1160; C. Pellecchia, A. Immirzi, A. Grassi, A. Zambelli, *Organometallics* **1993**, 12, 4473.
- [8] Die Zr-Cl-Abstände in polymerem (ZrCl₄)_n liegen zwischen 2.307(2) und 2.655(2) Å: B. Krebs, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1970**, 378, 263.
- [9] a) E. Solari, C. Floriani, A. Chiesi-Villa, C. Guastini, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1989**, 1747; b) E. Solari, C. Floriani, K. Schenk, A. Chiesi-Villa, C. Rizzoli, M. Rosi, A. Sgamellotti, *Inorg. Chem.* **1994**, 33, 2018.
- [10] Obwohl die Löslichkeit von ZrCl₄ in 1,2-Cl₂C₆H₄, C₂H₂Cl₄ und Octan in Gegenwart von Durol weit schlechter ist als in CH₂Cl₂, haben wir in allen Fällen die gleiche Durol-Umlagerung beobachtet.
- [11] A. Koeberg-Telder, H. Cerfontain, *J. Chem. Soc. Perkin II* **1977**, 717; *Trav. Chim. Pays-Bas* **1987**, 106, 85; H. Cerfontain, A. Koeberg-Telder, *Can. J. Chem.* **1988**, 66, 162.
- [12] a) J. March, *Advanced Organic Chemistry*, 4. Aufl., Wiley, New York, 1992; b) S. 565, zit. Lit. in [12a]; c) S. 561–563, zit. Lit. in [12a].
- [13] a) E. Solari, C. Floriani, A. Chiesi-Villa, C. Rizzoli, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 841; b) I. Akhrem, A. Orlinkov, M. Volpin, *ibid.* **1993**, 671.
- [14] Vollständige Umwandlung von C₆Me₆ (1.73 g, 10.7 mmol) wurde bei der Reaktion mit ZrCl₄ (5.0 g, 21.5 mmol) in 100 mL 1,2-Cl₂C₆H₄ über einen Zeitraum von 2–3 Tagen bei 100 °C beobachtet. Die GC-MS-Analyse zeigte die Anwesenheit von Pentamethylbenzol, Durol und Isodurol, von Mesitylen-Isomeren sowie von *o*-Dichlor(methyl)benzol-Isomeren, jeweils im gleichen Verhältnis.

Kontrolle der Molekülarchitektur in lebenden radikalischen Polymerisationen: Herstellung von Stern- und Pfropfpolymeren**

Craig J. Hawker*

Die Fähigkeit, eine Makromolekülarchitektur exakt zu kontrollieren, hat zunehmende Bedeutung in der Polymerwissenschaft, wobei das Interesse hauptsächlich darauf gerichtet ist, Materialien mit neuen und/oder verbesserten Eigenschaften herzustellen^[1]. Ein Weg, um diese Ziele zu erreichen, besteht

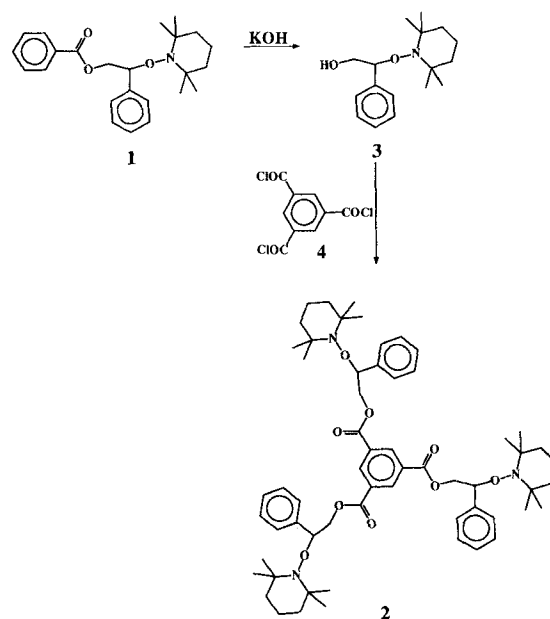
[*] Dr. C. J. Hawker
IBM Research Center, Almaden Research Center
650 Harry Road, San Jose, CA 95120-6099 (USA)
Telefax: Int. + 408/927-3310

[**] Diese Arbeit wurde vom National Institute of Standards and Technology durch den ATP-Vertrag Nr. 70 NANB-3H-365 gefördert.

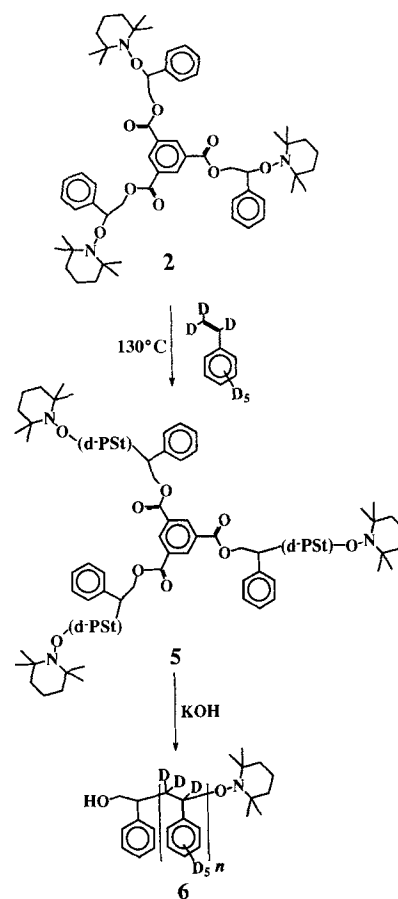
darin, Verzweigungen in das Polymerrückgrat einzubauen. So eignen sich Pfropf- und Sternpolymere beispielsweise zur Beeinflussung der Fließeigenschaften viskoelastischer Systeme, als Additive für Polymerblends und als Emulgatoren^[2]. Bislang wurden Pfropf- und Sternpolymere durch anionische^[3] und kationische Polymerisation^[4] oder über Gruppentransfertechniken^[5] hergestellt. Diese Methoden haben jedoch Nachteile: Die Synthesebedingungen müssen exakt eingehalten werden, die Synthese von vielen statischen Copolymeren ist nicht möglich, und eine Vielzahl von Monomerbausteinen ist mit diesen Methoden nicht polymerisierbar. Ein Ziel der Polymerchemie ist die Herstellung von Pfropf- und Sternpolymeren über eine radikalische Polymerisation, bei der sich der Aufbau der Makromoleküle ebenso steuern läßt wie mit den zuvor genannten Techniken, ohne deren präparative Mängel aufzuweisen. Frühere Versuche mit radikalischen Polymerisationen führten nur zu Teilerfolgen, da sich der Aufbau der Makromoleküle oft nicht steuern ließ und Kombinationsreaktionen zur Netzwerkbildung führten^[6]. Wir beschreiben nun eine neuartige lebende radikalische Polymerisation, die die vorher genannten Probleme vermeidet und mit der Stern- und Pfropfcopolymeren definierter Molmasse und niedriger Polydispersität unter milden Bedingungen zugänglich sind.

Diese neue Polymerisationsmethode basiert auf dem Einsatz neuer Initiatoren, die ein kovalentes Addukt aus Styrol und 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-1-yloxy (TEMPO) enthalten^[7]. Wir haben bereits gezeigt, daß die Molmasse und die Kettenenden von Polystyrol mit **1** als Initiator exakt kontrolliert werden können^[8]. Unsere und die Resultate von Georges et al.^[9] und Rizzardo et al.^[10] lassen darauf schließen, daß die Polymerisation mit nur geringen oder keinen Abbruchreaktionen voranschreitet und daher als lebend betrachtet werden kann. Das Fehlen von Abbruchreaktionen, gekoppelt mit einem hohen Grad an Kontrolle über den Aufbau der Makromoleküle, sollte die Synthese von definierten Stern- und Pfropfpolymeren mit Initiatoren auf TEMPO-Basis ermöglichen.

Um dieser Frage nachzugehen, untersuchten wir die Synthese des trifunktionellen Initiators **2**, der drei zur Initiierung fähige Styrol-TEMPO-Gruppen enthält. Wir hofften, daß jede der drei Styrol-TEMPO-Gruppen von **2** unabhängig voneinander das Wachstum einer Polymerkette initiieren würde und daß diese individuellen Polymerketten mit annähernd der gleichen Geschwindigkeit wachsen würden, was zu gut definierten Sternpolymeren führen sollte. Als Edukt wurde **1** gewählt, dessen Benzylestergruppe mit Kaliumhydroxid verseift wurde, was in ausgezeichneter Ausbeute zum Alkohol **3** führte. Die Reaktion von **3** mit 1,3,5-Benzoltricarbonsäurechlorid **4** in Gegenwart von 4-Dimethylaminopyridin verlief glatt unter Bildung des gewünschten trifunktionellen Initiators **2**, der nach Reinigung in 71 % Ausbeute erhalten wurde (Schema 1). Unter den bekannten Reaktionsbedingungen^[7, 9] führte die Substanzpolymerisation von 200 Äquivalenten deuterierten Styrols mit **2** bei 130 °C in 72 h in 84 % Ausbeute zum Polystyrol **5** (Schema 2), ohne daß sich dabei vernetztes oder unlösliches Material bildete. Die Analyse von **5** ergab einen M_n -Wert der Molmasse von 16 500 amu und einen Wert für die Polydispersität (PD) von 1.20^[11]. Unter Berücksichtigung des Monomer/Initiator-Verhältnisses und unter der Annahme, daß ein dreiarbiges Sternpolymer gebildet wurde, sollte der theoretische M_n -Wert von **5** 21 000 betragen, also jeder Arm eine mittlere Molmasse von 7000 aufweisen. Die Diskrepanz in den Molmassen ist jedoch in Übereinstimmung mit der vorgeschlagenen Struktur, da das hydrodynamische Volumen eines Sternpolymers geringer ist als das eines vergleichbaren linearen Polymers. Um die Molmassen der einzelnen Arme des Sternpolystyrols bestimmen zu können,



Schema 1.



Schema 2.

wurde **5** – wie in Schema 2 gezeigt – mit Kaliumhydroxid hydrolysiert. Für das Hydrolyseprodukt **6** wurde ein M_n -Wert von 7600 (PD = 1.12) gefunden, der mit dem theoretischen M_n -Wert von 7000 für einen Arm des Sternpolymers gut übereinstimmt. Diese Ergebnisse stützen die Bildung eines definierten, dreiarbigen Sternpolymers mit **2** als Initiator, dessen Molmasse durch das Verhältnis von Monomer zu Initiator exakt kontrolliert werden kann.

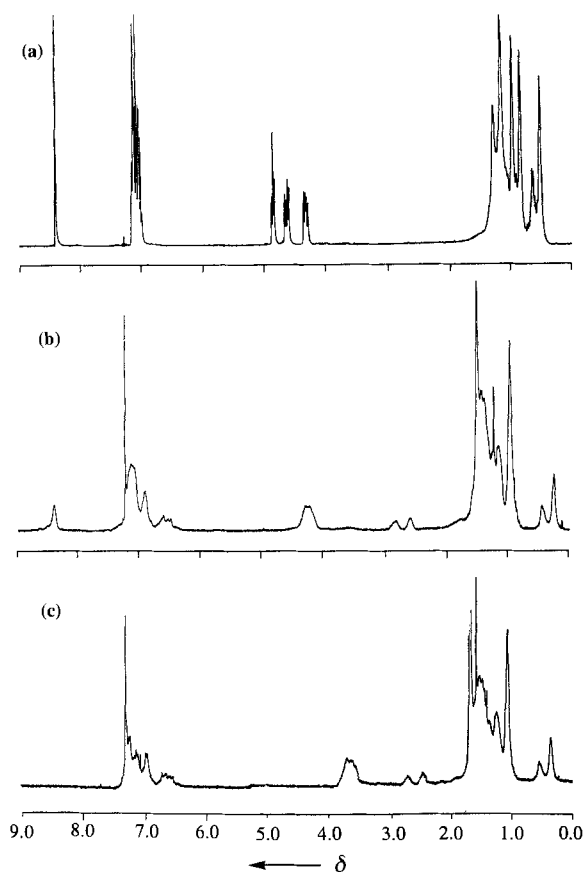


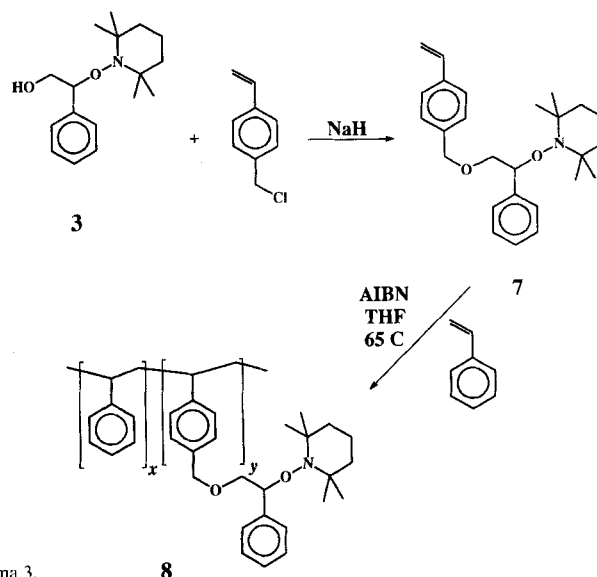
Abb. 1. a) ^1H -NMR-Spektrum (300 MHz, CDCl_3) des trifunktionellen Initiators **2**; b) ^1H -NMR-Spektrum (300 MHz, CDCl_3) des dreiarmligen deuterierten Polystyrolsterns **5**; c) ^1H -NMR-Spektrum (300 MHz, CDCl_3) des Hydrolyseprodukts **6**.

Ein weiterer Beweis für die vorgeschlagenen Strukturen wurde durch Vergleich der ^1H -NMR-Spektren des trifunktionellen Initiators **2**, des deuterierten Sternpolystyrols **5** und dessen Hydrolyseprodukt **6** erhalten. Wie Abbildung 1 zeigt, erscheinen die Signale der Protonen H_a , H_b und H_c , die von der Styroleinheit in **2** stammen, als drei AB-Quartetts bei $\delta = 4.30\text{--}5.10$, und die Protonen der symmetrisch substituierten Kerneinheit treten als Singulett bei $\delta = 8.20$ auf. Nach Reaktion mit $[\text{D}_8]\text{Styrol}$ werden die Resonanzsignale für H_a , H_b und H_c hochfeldverschoben, was in Übereinstimmung mit der Insertion von deuterierten Styroleinheiten in die TEMPO- und Styroleinheiten von **2** ist, während das Resonanzsignal des Kerns ein Singulett ($\delta = 8.16$) bleibt. Nach der Hydrolyse verschwindet das Resonanzsignal des Kerns bei $\delta \approx 8.20$, und die Resonanzsignale für H_a , H_b und H_c zeigen Verschiebungen, die in Einklang mit der Bildung einer Hydroxyendgruppe sind. In der Tat ist das Spektrum von **6** identisch mit demjenigen des Produkts, das erhalten wird, wenn der Alkohol **3** zur Initiierung der Polymerisation von $[\text{D}_8]\text{Styrol}$ verwendet wird^[8]. In allen drei Spektren liegen die Resonanzsignale für die TEMPO-Gruppe bei $\delta = 0.0\text{--}1.5$, was die hydrolytische Stabilität der TEMPO-Verknüpfung beweist.

Die Wiederholung der oben genannten Polymerisationen/Hydrolysen mit bis zu 1000 Äquivalenten Styrol lieferte ähnliche Resultate und illustriert damit die Brauchbarkeit dieser Technik für die Darstellung von hochmolekularen Materialien. Beispielsweise führte die Reaktion von **2** mit 700 Äquivalenten Styrol in 88 % Ausbeute zu einem dreiarmligen Sternpolystyrol mit einem M_n -Wert von 53000 und $\text{PD} = 1.19$. Während auch dieser Wert im Vergleich zum theoretischen Wert des Zahlenmit-

tels der Molmasse von 73000 zu niedrig ist, ergab die Hydrolyse einzelne Arme mit einem M_n -Wert von 22000 und $\text{PD} = 1.09$, also eine viel bessere Übereinstimmung mit dem theoretischen M_n -Wert von 24000 pro Arm. Dieser hohe Grad an Kontrolle des Makromolekülaufbaus verbunden mit dem Fehlen von vernetztem Material ist ein deutlicher Hinweis, daß dieser neue Prozeß wirklich eine lebende Polymerisation ist, die ohne Abbruch aufgrund von Kombinationsreaktionen oder Disproportionierung abläuft. Die Vielseitigkeit und Brauchbarkeit dieser lebenden radikalischen Polymerisation wird auch durch die Möglichkeit untermauert, Monomere wie *p*-Chlormethylstyrol sowie Acrylate und Methacrylate verwenden zu können. Beispielsweise können mit **2** bislang nicht beschriebene Sternpolymere hergestellt werden, deren Arme eine enge Molmassenverteilung aufweisen und aus einem statistischen Copolymer von Styrol und Butylacrylat bestehen.

Das Fehlen von Abbruchreaktionen eröffnet auch die Möglichkeit, diese Polymerisation für die Herstellung von Pfropfpolymeren auszunützen. Um die Kompatibilität der Styrol-TEMPO-Gruppe gegenüber radikalischen Standard-Polymerisationen zu untersuchen, bestand die Synthesestrategie für Pfropfpolymere zunächst in der Herstellung einer Monomereinheit, die die Styrol-TEMPO-Gruppe enthält. Dann erfolgt die Copolymerisation mit Styrol unter üblichen radikalischen Bedingungen und zum Schluß eine lebende radikalische Polymerisation mit einer zweiten Zufuhr von Styrol. Die Synthese des polymeren Initiators ist in Schema 3 dargestellt. Durch Umsetzung von



Schema 3.

3 mit *p*-Chlormethylstyrol in Gegenwart von Natriumhydrid wurde das gewünschte Monomer **7** nach Reinigung in 71 % Ausbeute erhalten. Die Copolymerisation von **7** mit Styrol wurde unter üblichen Bedingungen mit Azoisobuttersäurenitril (AIBN) als Initiator in siedendem Tetrahydrofuran durchgeführt. Die Polymerisation verlief glatt und lieferte das gewünschte Copolymer **8** ($M_n = 12000$; $\text{PD} = 1.80$) in 72 % Ausbeute nach der Reinigung. Die Analyse des Copolymers mit ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektroskopie zeigt die erwarteten Resonanzsignale für die Styrol-TEMPO-Gruppe, und ein Vergleich mit den Resonanzsignalen der aromatischen Styroleinheiten im Polymerrückgrat ermöglicht eine Bestimmung des Verhältnisses der Monomereinheiten. Der experimentell ermittelte Wert von 1:19 stimmt mit dem Ansatzverhältnis überein und zeigt, daß

die Styrol-TEMPO-Gruppe nur einen geringen Effekt auf die Copolymerisationsparameter hat. Die Substanzpolymerisation einer Mischung aus Copolymer **8** und 200 Äquivalenten Styrol bei 130 °C führte in 72 h zu einer Polymerisation des zugesetzten Styrols unter Bildung des erwarteten Pfropfpolymer **9**. Ein Vergleich des Gelpermeationschromatogramms des Ausgangspolymer **8** mit dem des Pfropfpolymer **9** zeigte eine deutliche Molmassenzunahme im Falle von **9** und das Fehlen von nicht umgesetzttem Ausgangspolymer (Abb. 2). In diesem Fall konnte aufgrund der Stabilität der Etherverknüpfung die Natur der gepfropften Polymerkette **10** nicht durch Hydrolyse untersucht werden.

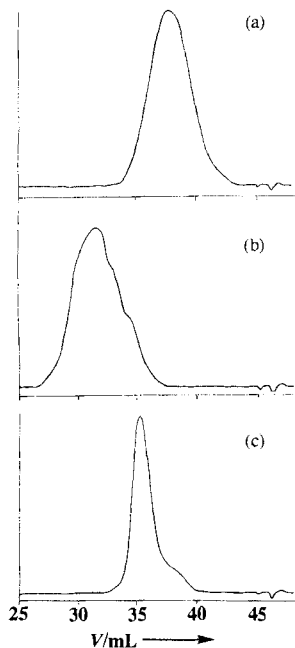
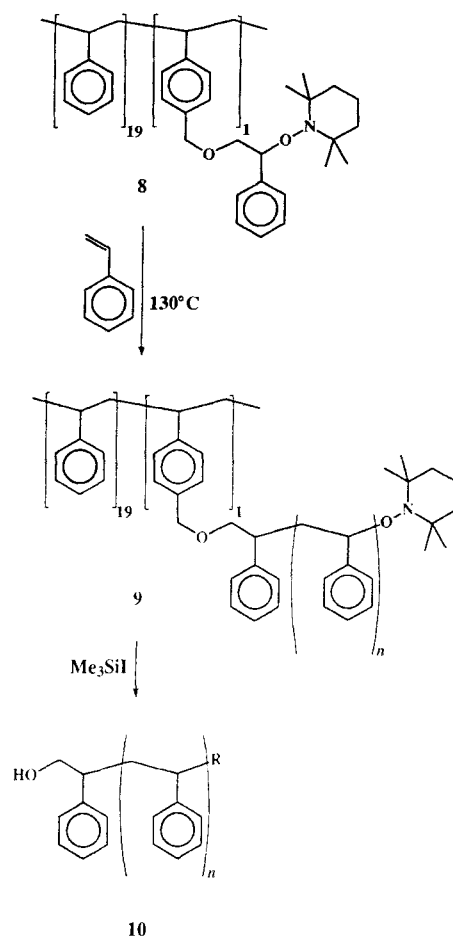


Abb. 2. a) Gelpermeationschromatogramm des Ausgangspolymer **8**; b) Gelpermeationschromatogramm des Pfropfpolymer **9**; c) Gelpermeationschromatogramm des gespaltenen Pfropfpolymer **10**.

Eine Spaltung dieser Gruppierung wurde daher durch Behandlung von **9** mit Trimethylsilyliodid im Überschuss erreicht (Schema 4). Für das isolierte Produkt wurde ein drastisch verändertes Gelpermeationschromatogramm ohne ein Signal für das ursprüngliche Pfropfsystem erhalten. Die Polydispersität der Probe verringerte sich von 2.01 auf 1.26. Interessanterweise wurde ein Zahlenmittel für die Molmasse von **10** von 23 000 bestimmt, was in guter Übereinstimmung mit dem theoretischen M_n -Wert von 21 000 für die gepfropften Ketten steht. Diese Resultate zeigen, daß ein Pfropfpolymer hergestellt wurde und daß die

TEMPO-Gruppen, die am Polymerrückgrat von **8** fixiert sind, die Fähigkeit haben, die Polymerisation von Styrol unter Aufbau von Pfropfästen mit kontrollierter Molmasse und niedriger Polydispersität zu initiieren. Die kleine Schulter, die bei niedrigerer Molmasse im Gelpermeationschromatogramm von **10** auftritt, korreliert mit der Molmasse für das Ausgangspolymer **8** und stammt vom gespaltenen Polymerrückgrat, dessen Signal unter dem Hauptsignal für die gepfropfte Kette liegt. Die Fähigkeit, eine radikalische Polymerisation durchführen zu können und anschließend durch einfache Temperaturerhöhung und erneute Monomerzugabe eine zweite „lebende“ radikalische Polymerisation starten zu können, kann neue Wege für ungewöhnliche Makromolekülarchitekturen eröffnen. Wie im Falle der Sternpolymere können durch diese lebende radikalische Polymerisation auch ungewöhnliche Pfropfcopolymere von Monomeren hergestellt werden, die nach herkömmlichen anionischen und kationischen Mechanismen nicht polymerisiert werden können.

Lebende radikalische Polymerisationen auf der Basis von TEMPO-Derivaten ermöglichen die exakte Kontrolle der Makromolekülarchitektur. Stern- und Pfropfcopolymere können durch geeignete multifunktionelle Initiatoren selbst unter Schmelzbedingungen hergestellt werden, ohne daß Vernetzung oder Kettenabbruch durch Kombination auftreten. Die Molmasse der Arme oder der Pfropfäste kann unter Beibehaltung einer sehr niedrigen Polydispersität durch Variation der Äquivalente an zugefügtem Monomer kontrolliert werden. Wir glau-



Schema 4.

ben, daß dieser neue Polymerisationsprozeß die gleiche Möglichkeit der Kontrolle der Molekülarchitektur bietet, die früher nur unter strengeren anionischen oder kationischen Reaktionsbedingungen erreichbar war.

Experimentelles

2: Zu einer Lösung des Alkohols **3** (1.0 g, 3.6 mmol) und 1,3,5-Benzoltricarbonsäurechlorid (290 mg, 1.1 mmol) in wasserfreiem Tetrahydrofuran (20 mL) wurde eine Lösung von 4-Dimethylaminopyridin (50 mg, 0.4 mmol) und Pyridin (300 mg, 3.8 mmol) in Tetrahydrofuran (2.0 mL) getropft. Die Reaktionsmischung wurde 16 h bei Raumtemperatur unter Argon gerührt und anschließend zur Trockene eingedampft. Der Rückstand wurde zwischen Dichlormethan (50 mL) und Wasser (50 mL) verteilt und die wäßrige Phase mit Dichlormethan (2 × 50 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden getrocknet, zur Trockene eingedampft und mit Flashchromatographie gereinigt, wobei mit einem Hexan/Dichlormethan-Gemisch (1:2) mit zunehmendem Dichlormethananteil eluiert wird. Der trifunktionelle Initiator **2** wurde als schwach gelbliches Öl erhalten. Ausbeute: 71%; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 0.79, 1.03, 1.25, 1.62 (jeweils brs, 12H, CH_3), 1.34–1.58 (m, 6H, CH_2); 4.60 (ABq, J = 6 Hz, 1H, CHH), 4.91 (ABq, J = 6 Hz, 1H, CHH), 5.14 (t, J = 3 Hz, 1H, CH), 7.25–7.52 (m, 5H, ArH), 8.20 (s, 3H, ArH); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 17.17, 20.38, 34.12, 40.47, 60.15, 67.30, 83.89, 127.74, 128.18, 128.85, 130.92, 131.55, 134.53, 140.33, 164.54; Massenspektrum (EI): m/z 987; Elementaranalyse ber. für $\text{C}_{60}\text{H}_{83}\text{N}_3\text{O}_9$: C 72.9, H 8.26, N 4.25; gef.: C 73.2, H 7.99, N 4.43. Herstellung des dreiarmligen Polystyrols **5** ausgehend von **2**: Eine Lösung des trifunktionellen TEMPO-Initiators **2** (150 mg, 0.152 mmol) in $[\text{D}_8]$ Styrol (3.40 g, 30.4 mmol, 200 Äquivalente) wurde 72 h unter Rühren und unter Argon auf 130 °C erhitzt. Während dieser Zeit wurde die Lösung allmählich viskoser, und die klare Reaktionsmischung wurde schließlich fest. Die Reaktionsmischung wurde dann in Dichlormethan (25 mL) gelöst und in Hexan (1 L) ausgefällt, gefolgt von einem nochmaligen Umfällen aus Methanol (1 L). Das dreiarmlige Polystyrol **5** wurde nach dem Trocknen als farbloser Feststoff isoliert. Ausbeute: 84%; M_n = 16 500 und PD = 1.20; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 0.40 (brd), 0.90–1.70 (brm), 2.65, 2.90 (brd, H_2), 4.35 (m, 2H, H_α und H_β), 6.40–7.25 (brm), 8.40 (s, Kern-H-Atome); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 17.10, 20.90, 39.4–43.8, 125.0 (br), 127.34 (br), 128.22, 129.42, 132.73, 144.8–145.8 (einige Resonanzsignale waren zu schwach, um beobachtet werden zu können).

7: Zu einer Lösung des Alkohols **3** (1.0 g, 3.6 mmol) in wasserfreiem Tetrahydrofuran (20 mL) wurde Natriumhydrid (200 mg, 5.0 mmol) gegeben und die Mischung 10 min bei Raumtemperatur gerührt. Dann wurde eine Lösung von *p*-Vinylbenzylchlorid (1.52 g, 10 mmol, 3.0 Äquivalente) hinzugefügt, die Mischung 1 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend 16 h zum Rückfluß erhitzt. Die Reaktionsmischung wurde dann zur Trockene eingedampft, zwischen Dichlormethan (50 mL) und Wasser (50 mL) verteilt und die wäßrige Phase mit Dichlormethan (2 × 50 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden getrocknet, zur Trockene eingedampft und mit Flashchromatographie gereinigt, wobei mit einem Hexan/Dichlormethan-Gemisch (1:1) mit zunehmendem Dichlormethananteil eluiert wird. Das Styrolderivat **7** wurde als schwach gelbliches Öl erhalten. Ausbeute: 71 %; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 0.63, 1.01 (jeweils brs, 6 H, CH_3), 1.15–1.55 (m, 12 H, $3 \times \text{CH}_2$ und $2 \times \text{CH}_3$), 3.65 (ABq, J = 6 Hz, 1 H, CHH), 3.95 (ABq, J = 6 Hz, 1 H, CHH), 4.41 (s, 2 H, CH_2), 4.84 (d von d, J = 2 und 6 Hz, 1 H, CHH), 5.20 (d von d, J = 2 und 7 Hz, 1 H, =CHH), 5.71 (d von d, J = 2 und 6 Hz, 1 H, =CHH), 6.66 (d von d, J = 6 und 7 Hz, 1 H, =CH), 7.08 (d, 2 H, ArH), 7.25–7.52 (m, 7 H, ArH); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 17.17, 20.56, 33.87, 40.48, 59.36, 72.74, 72.83, 85.41, 113.52, 126.04, 127.24, 127.53, 127.82, 127.88, 136.62, 138.14, 141.79; Massenspektrum (EI): m/z 393.

Copolymer **8** von **7** mit Styrol: Eine Lösung des Styrol-TEMPO-Monomers **7** (450 mg, 1.15 mmol), Styrol (2.40 g, 23.0 mmol, 20 Äquivalente) und AIBN (40 mg, 0.23 mmol) in wasserfreiem Tetrahydrofuran (20 mL) wurde 24 h unter Argon zum Rückfluß erhitzt. Die Reaktionsmischung wurde zur Trockene eingedampft, in Dichlormethan (10 mL) wieder aufgelöst, zunächst in Methanol (500 mL) ausgefällt und dann nochmals aus Hexan (500 mL) umgefällt. Das Copolymer **8** wurde als weißes Pulver isoliert. Ausbeute: 72 %; M_n = 12000 und PD = 1.80; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 0.65, 0.90–1.70, 3.65, 3.95, 4.30, 4.82, 6.40–7.25 (brm); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 17.25, 39.0–43.5, 125.3 (br), 127.5 (br), 128.30, 144.7–145.8 (einige Resonanzsignale waren zu schwach, um beobachtet werden zu können).

Herstellung des Pfropfpolystyrols **9**: Eine Lösung des polymeren Initiators **8** (200 mg, 0.085 mmol, 10 Äquivalente) in Styrol (1.82 g, 17.5 mmol, 200 Äquivalente) wurde 72 h unter Rühren und unter Argon auf 130 °C erhitzt. Während dieser Zeit wurde die Lösung allmählich viskoser und die klare Reaktionsmischung wurde schließlich fest. Die Reaktionsmischung wurde dann in Dichlormethan (25 mL) gelöst und in Hexan (1 L) ausgefällt, gefolgt von einem nochmaligen Umfällen aus Methanol (1 L). Das Pfropfpolystyrol **9** wurde nach dem Trocknen als farbloser Feststoff isoliert. Ausbeute: 80 %; M_n = 86000 und PD = 2.01; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 0.90–1.70 (brm), 6.40–7.25; $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 39.0–44.5, 125.0 (br), 127.5 (br), 144.5–146.0.

Eingegangen am 13. Januar,
ergänzte Fassung am 17. März 1995 [Z 7634]

Stichworte: Polymere · Pfropfpolymere · Radikalische Polymerisation · Sternpolymere

- [1] J. M. J. Fréchet, *Science* **1994**, 263, 1710.
- [2] P. F. Rempp, P. J. Lutz in *Comprehensive Polymer Chemistry*, Vol. 7, Pergamon, Oxford, **1988**, Kap. 12.
- [3] P. J. Lutz, G. Beinert, P. F. Rempp, *Macromol. Chem.* **1982**, 183, 2787.
- [4] H. A. Nguyen, J. P. Kennedy, *Polym. Bull.* **1983**, 10, 74.
- [5] D. Y. Sogah, W. R. Hertler, O. W. Webster, G. M. Cohen, *Macromolecules* **1987**, 20, 1473.
- [6] G. C. Eastmond, L. W. Harvey, *Polymer* **1985**, 17, 275.
- [7] C. J. Hawker, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 11185.
- [8] C. J. Hawker, J. L. Hedrick, *Macromolecules* **1995**, 28, 2993.
- [9] M. K. Georges, R. P. N. Veregin, P. M. Kazmaier, G. K. Hamer, *Macromolecules* **1993**, 26, 2987; *Trends Polym. Sci. (Trivandrum India)* **1994**, 2, 66.
- [10] E. Rizzardo, *Chem. Aust.* **1987**, 54, 32; D. H. Solomon, E. Rizzardo, P. Cacioli (CSIRO), US-A 4 581 429, **1985**.
- [11] Die Zahlenmittel der Molmassen wurden experimentell durch Gelpermeationschromatographie bestimmt, wobei kommerziell erhältliche Polystyrolproben mit enger Molmassenverteilung als Standards benutzt wurden.

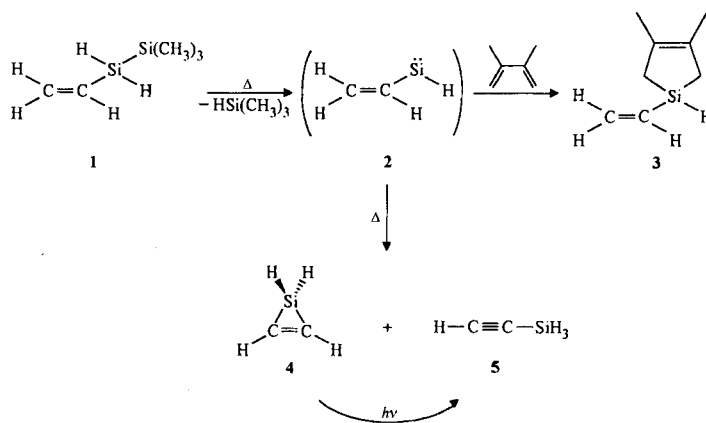
Silacyclopripen: Bildung durch Hochvakuum-Blitzpyrolyse und matrixspektroskopische Identifizierung**

Günther Maier*, Harald Pacl und Hans Peter Reisenauer

Professor Manfred Regitz zum 60. Geburtstag gewidmet

1961 berichteten Vol'pin et al. über die Synthese einer Verbindung mit Silacyclopripen-Struktur^[1]. Bald konnte jedoch gezeigt werden, daß die Strukturzuordnung falsch und daß das isolierte Produkt ein 1,4-Disilacyclohexa-2,5-dien war^[2]. Daraufhin wurden erneut Versuche zur Herstellung von Silacyclopripen unternommen^[3]. Diese blieben aber erfolglos, bis 1976 Gaspar et al. die erstmalige Herstellung eines substituierten Silacyclopripen gelang^[4]. Nur wenig später wurde über die Synthese weiterer Silacyclopripen berichtet^[5–7]. Zwei Methoden ermöglichten damals die Erschließung dieser Substanzklasse. Zum einen konnten Silacyclopripen durch Addition von substituierten Silandiolen (Silylenen) an disubstituierte Alkine^[4, 5] und zum anderen durch Photolyse von Alkinyldisilanen erhalten werden^[6, 7]. In jüngster Zeit erlebte die Silacyclopripen-Chemie einen neuen Aufschwung. So konnten die ersten stabilen, an der Doppelbindung monosubstituierten Silacyclopripen hergestellt werden^[8]. In die Nähe der unsubstituierten Stammverbindung kamen Sander et al. mit der Herstellung von 1,1-Dimethylsilacyclopripen^[9] durch Photolyse eines Bis(diazomethyl)silans. Auf diese Weise wurde das erste an der Doppelbindung unsubstituierte Silacyclopripen erhalten.

Wir berichten hier über die erstmalige Herstellung des lange gesuchten Grundkörpers, des unsubstituierten Silacyclopripen **4**. Gleichzeitig wird ein neuer Weg zu dieser Substanzklasse aufgezeigt. Silacyclopripen **4** entsteht bei der Hochvakuum-



Blitzpyrolyse von 1,1,1-Trimethyl-2-vinylsilan **1** durch Abspaltung von Trimethylsilan. Die Methode der pyrolytischen Trimethylsilan-Abspaltung zur Bildung reaktiver Spezies wurde von uns bereits bei der Herstellung von 1-Silacyclopripenyliden sowie weiterer $\text{C}_2\text{H}_2\text{Si}$ -Isomere erfolgreich angewendet^[10]. Die Vorstufe **1** ist aus 1,1,1-Trimethyl-2-phenylsilan^[11] erhältlich:

[*] Prof. Dr. G. Maier, Dipl.-Chem. H. Pacl, Dr. H. P. Reisenauer
Institut für Organische Chemie der Universität
Heinrich-Buff-Ring 58, D-35392 Gießen
Telefax: Int. + 641/702-5712

[**] Hetero- π -Systeme, 21. Mitteilung. Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt. – 20. Mitteilung: [10].