

tegie. Die Hydrosilylierung ist eine (von mehreren möglichen) leicht anzuwendenden Reaktionen zum Aufbau von metallorganischen sternförmigen Molekülen, die als Bausteine für redox-aktive Polymere (z.B. über den Sol-Gel-Prozeß) oder als molekulare Mehrelektronenreservoirs dienen können. Die vorgestellte Strategie sollte auch für die Synthese anderer Metalloene oder Cyclopentadienyl-Metall-Verbindungen geeignet sein; sie ermöglicht ganz allgemein die Herstellung hochgradig funktionalisierter Verbindungen.

### Experimentelles

1: 0.611 g Kaliumpentaallylcyclopentadienid (2.00 mmol) und 0.303 g  $\text{FeCl}_2 \cdot \text{THF}_{1.4}$  (1.33 mmol) werden bei Raumtemperatur mit 50 mL THF versetzt und 3 d gerührt. Man entfernt das Lösungsmittel im Vakuum und extrahiert den Rückstand mit Hexan. Nach Filtration engt man ein und kristallisiert bei ca. 0 °C. Man erhält 0.37 g (63 %) als orangefarbene Nadeln, Schmp. 195 °C.

2: Eine Mischung aus 130 mg (0.222 mmol) 1 und 40 mg (0.342 mmol)  $\text{NOBF}_4$  wird unter Rühren mit 5 mL Acetonitril versetzt und 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Man engt etwas ein und läßt die Lösung in einer Diethylether-Atmosphäre einige Tage stehen, woraufhin 0.13 g (87 %) 2 in Form blaugrüner Nadeln auskristallisiert. Schmp.  $\approx 350$  °C (Zersetzung).

3: Zu 0.10 g (0.170 mmol) 1 in 10 mL Xylol werden 0.5 mL einer 1proz. Lösung des Karstedt-Katalysators in Toluol gegeben. Man leitet kurz Luft durch die Lösung und tropft nach 30 min 1.00 g (4.09 mmol) Dimethylferrocenylsilan in etwas Xylol zu. Man läßt über Nacht bei 20 °C rühren und entfernt im Hochvakuum sowohl das Lösungsmittel als auch überschüssiges Ferrocenylsilan. Die anschließende flash-chromatographische Reinigung (Toluol, Kieselgel) liefert 0.43 g (82 %) 3 als dunkel-orangefarbenen, wachsartigen Feststoff.

4: Zu 0.20 g (0.340 mmol) 1 in 10 mL Toluol werden 0.8 mL einer 1proz. Lösung des Karstedt-Katalysators in Toluol gegeben. Man leitet kurz Luft durch die Lösung und tropft nach 30 min 2 mL Triethoxysilan im Überschuß zu. Man läßt 48 h bei 100 °C rühren, filtriert die Lösung durch Aktivkohle und entfernt im Hochvakuum sowohl das Lösungsmittel als auch überschüssiges Triethoxysilan. Man erhält 0.74 g (90 %) 4 als dunkelbraunes, zähflüssiges Öl.

5: Analog zu 1 wurde 5 aus 8.00 g (30.2 mmol) Kaliumtetraallylcyclopentadienid [14] hergestellt. Ausbeute: 9.20 g (60 %) 5 als dunkel-orangefarbenes Öl.

Eingegangen am 11. März 1996 [Z 8914]

**Stichworte:** Dendrimere · Eisenverbindungen · Hydrosilylierungen · Sandwichkomplexe

- [1] a) D. Astruc, *Electron Transfer and Radical Processes in Transition Metal Chemistry*, 1. Aufl., VCH, New York, 1995; b) C. Janiak, H. Schumann, *Adv. Organomet. Chem.* **1991**, 33, 291–390; c) J. Okuda, *Top. Curr. Chem.* **1991**, 160, 97–146.
- [2] a) P. Jutzi, T. Heidemann, B. Neumann, H. G. Stämmler, *J. Organomet. Chem.* **1994**, 472, 27–38; b) K. E. Gonsalves, X. Chen in Lit. [7], S. 497–530.
- [3] H. Schumann, K. Sühling, R. Weimann, *J. Organomet. Chem.* **1995**, 496, C5–C8.
- [4] a) A. J. Bard, *Nature* **1995**, 374, 13; b) D. Astruc, *New J. Chem.* **1992**, 16, 305.
- [5] B. Alonso, M. Morán, C. M. Casado, F. Lobete, J. Losada, I. Cuadrado, *Chem. Mater.* **1995**, 7, 1440–1442.
- [6] P. D. Hale, T. Inagaki, H. I. Karan, Y. Okamoto, T. A. Skothein, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 3482.
- [7] *Ferrocenes* (Hrsg.: A. Togni, T. Hayashi), VCH, Weinheim, 1995.
- [8] Bisher bekannte  $\text{FeC}_{10}\text{R}_{10}$ : a) R = Me: R. B. King, M. B. Bisnette, *J. Organomet. Chem.* **1967**, 8, 287; b) R = Et: K. Schlögl, M. Peterlik, *Monatsh. Chem.* **1962**, 93, 1328; c) R = Ph: H. Schumann, A. Lentz, R. Weimann, J. Pickardt, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 1827–1829; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 1731–1733; d) R = Bz: H. Schumann, C. Janiak, R. D. Köhn, J. Loebel, A. Dietrich, *J. Organomet. Chem.* **1989**, 365, 137–150; M. D. Rausch, W. M. Tsai, J. W. Chambers, R. D. Rogers, H. G. Alt, *Organometallics* **1989**, 8, 816–821.
- [9] F. L. Hedberg, H. Rosenberg, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, 95, 870–875.
- [10] a) V. I. Boev, A. V. Dombrovskii, *Zh. Obshch. Khim.* **1977**, 47, 727–728; b) Y.-H. Han, M. J. Heeg, C. H. Winter, *Organometallics* **1994**, 13, 3009–3019.
- [11] Mit funktionellen (organischen) Gruppen substituierte Ferrocene sind nicht bekannt; die entsprechenden Cyclopentadiene (z.B.  $(\text{CN})_5\text{C}_5\text{H}$ ) sind aus elektronischen Gründen sehr schlechte Komplexliganden [1 b]. Zehnfach halogensubstituierte Ferrocene lassen sich über wiederholte Metallierung/Chlorierung [9] und Permerkurierung herstellen [10]. Allerdings ist die Substitutionschemie dieser Verbindungen bisher sehr wenig erforscht.
- [12] a) J.-L. Fillaut, J. Lanares, D. Astruc, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 2540–2542; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 2460–2462; b) F. Moulines, D. Astruc, *ibid.* **1988**, 100, 1394–1396 bzw. **1988**, 27, 1347–1349.
- [13] D. Buchholz, B. Gloaguen, J.-L. Fillaut, M. Cotrait, D. Astruc, *Chem. Eur. J.* **1995**, 1, 374–381.

- [14] Die Synthese von Pentaallylcyclopentadien folgt der Methode für  $i\text{Pr}_3\text{C}_5\text{H}$ : H. Sitzmann, *Z. Naturforsch. B* **1989**, 44, 1293–1297; verbesserte Synthese: E. V. Dehmloew, C. Bollmann, *ibid.* **1993**, 48, 457–460. Es fällt nach Destillation (Sdp. 65 °C, 0.03 mbar) als Gemisch aus den drei möglichen Isomeren an. In einer anderen Fraktion läßt sich auch Tetraallylcyclopentadien als Isomereingemisch isolieren. Die jeweils C-H-aciden Isomere lassen sich durch Überführung in die Kaliumsalze von den anderen Isomeren abtrennen. 1,2,3,4,5-Pentaallylcyclopentadien:  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 75.43 MHz):  $\delta = 51.6$ , 138.0, 140.6 ( $\text{C}_5\text{R}_5$ ), 30.3, 31.3, 31.8 ( $\text{CH}_2$ ), 134.0–137.7 (3 Signale,  $\text{CH}=\text{CH}_2$ ), 114.6–115.9 (3 Signale,  $\text{CH}=\text{CH}_2$ ). Details zur Synthese und weitere analytische Daten: C. Batz, P. Jutzi, *Synthesis*, im Druck.
- [15] Potential ( $E_{1/2}$ ) gegen gesättigte Kalomelektrode, Cyclovoltammetrie, 0.1 M  $\text{NaClO}_4$ -Lösung in  $\text{CH}_3\text{CN}$ , Au-Scheibenelektrode, Vorschubgeschwindigkeit 50  $\text{mVs}^{-1}$ .
- [16] a) P. Zanello, A. Cinquantini, S. Mangani, G. Opromolla, L. Pardi, C. Janiak, M. D. Rausch, *J. Organomet. Chem.* **1994**, 471, 171–177; b) M. P. Castellani, J. M. Wright, S. J. Geib, A. L. Rheingold, W. C. Troglor, *Organometallics* **1986**, 5, 1116–1120.
- [17]  $\text{C}_{40}\text{H}_{50}\text{BF}_4\text{Fe} \cdot \text{CH}_3\text{CN}$  2:  $M_r = 714.51$ , Kristallgröße  $0.25 \times 0.4 \times 0.5 \text{ mm}^3$ , monoklin,  $P2_1/n$ ,  $a = 21.340(7)$ ,  $b = 11.595(4)$ ,  $c = 16.558(5) \text{ Å}$ ,  $\beta = 72.69(2)^\circ$ ,  $V = 3912(2) \text{ Å}^3$ ,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ver.}} = 1.213 \text{ g cm}^{-3}$ ,  $\mu = 0.433 \text{ mm}^{-1}$ , Siemens- $P2_1$ -Diffraktometer,  $\omega$ -Scans,  $\text{MoK}\alpha = 0.71073 \text{ Å}$ , Graphitmonochromator,  $T = 173 \text{ K}$ ,  $3^\circ \leq 2\theta \leq 50^\circ$ , 7035 gemessene Reflexe, davon 6850 unabhängige ( $R_{\text{int}} = 0.0243$ ), Lösung mit Direkten Methoden (SHELXTL plus), Strukturverfeinerung mit SHELXL-93, semiempirische Absorptionskorrektur mit  $\Psi$ -Scans (min./max. Transmission 0.494/0.527), max. Restelektronendichte  $0.7 \text{ e Å}^{-3}$ ,  $R(F) = 0.0726$  für 4206 Reflexe mit  $I > 2\sigma I$ ,  $wR(F^2) = 0.2333$  für alle 6839 Reflexe ( $w = 1/[\sigma^2(F_o)^2 + (0.0940 P)^2 + 9.2791 P]$  mit  $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$ ), Verfeinerung gegen  $F^2$  nach der Methode der Kleinsten Fehlerquadrate (441 Parameter) mit der Einschränkung, daß alle Doppelbindungen der Allyl-Gruppen annähernd gleich lang sind (169 restraints). Alle Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert mit Ausnahme von sechs fehlgeordneten Kohlenstoffatomen, die isotrop verfeinert wurden. Wasserstoffatome wurden an berechneten Positionen mit dem 1.2-fachen  $U_{\text{eq}}$ -Wert des zugehörigen Kohlenstoffatoms berücksichtigt, lediglich die Wasserstoffatome des Acetonitrils wurden mit dem 1.5-fachen  $U_{\text{eq}}$ -Wert des C(42)-Atoms mit idealisierter Symmetrie und C-H-Bindungslängen bei freier Drehbarkeit um die C(41)-C(42)-Achse verfeinert. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter der Hinterlegungsnummer CSD-405264 angefordert werden.
- [18] K. M. Chi, J. C. Calabrese, W. M. Reiff, J. S. Miller, *Organometallics* **1991**, 10, 688–693.

## Synthese wasserlöslicher Einschlußverbindungen aus Polyamiden und Cyclodextrinen durch Festkörperpolykondensation\*\*

Marc Boris Steinbrunn und Gerhard Wenz\*

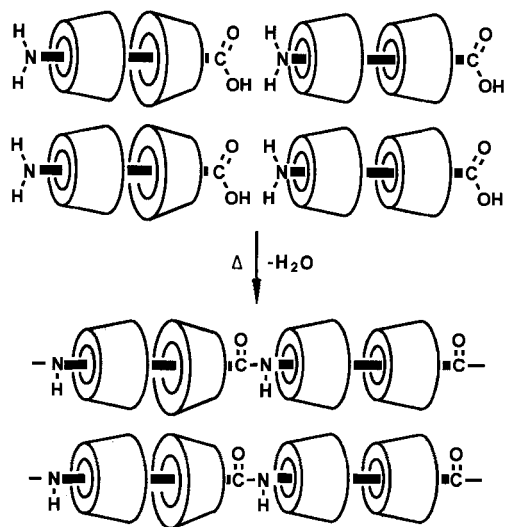
Polyamide sind wegen ihrer hohen Formbeständigkeit und ihres hohen Schmelzpunktes von großer praktischer Bedeutung. Aufgrund starker intermolekularer Wasserstoffbrückenbindungen sind diese Polymere in den meisten Lösungsmitteln, außer z. B. in konzentrierter Schwefelsäure, unlöslich<sup>[1]</sup>. Polyamide werden technisch durch ringöffnende Polymerisation des entsprechenden Lactams oder durch Substanz-Polykondensation des Salzes aus Amin- und Säurekomponente (AH-Salz) bei hoher Temperatur hergestellt<sup>[2]</sup>. Im folgenden möchten wir eine Methode beschreiben, mit der durch Polykondensation von kristallinen AH-Salzen in Gegenwart von Cyclodextrinen wasserlösliche Polymer-Einschlußverbindungen erhalten werden.

\* Prof. Dr. G. Wenz, Dipl.-Chem. M. B. Steinbrunn  
Polymer-Institut der Universität (TH)  
Hertzstraße 16, D-76187 Karlsruhe  
Telefax: Int. + 0721/6084421  
E-mail: cg07@uw70.rz.uni-karlsruhe.de

\*\* Diese Arbeit wurde vom BMBF (BEO 22/0310059A) gefördert. Wir danken Herrn Prof. Dr. M. Ballauff für die Bereitstellung des Röntgendiffraktometers und M. Hartenstein für seine Mithilfe.

Cyclodextrine sind cyclische Oligomere der Amylose und bestehen aus 6, 7 oder 8 Glucosebausteinen ( $\alpha$ -,  $\beta$ - bzw.  $\gamma$ -Cyclodextrin, **1a–1c**)<sup>[3]</sup>. Der Einschluß von Polymeren durch Cyclodextrine wurde erstmals am Beispiel des Polyethylenglycols untersucht<sup>[4]</sup>. Diese Polymer-Einschlußverbindungen sind in Wasser nicht und in stark polaren Lösungsmitteln nur unter Dissoziation löslich. Die ersten löslichen Cyclodextrin-Einschlußverbindungen von Polymeren wurden von uns ausgehend von wasserlöslichen Poly(iminooligomethylen)-Verbindungen und Ionen erhalten<sup>[5]</sup>.

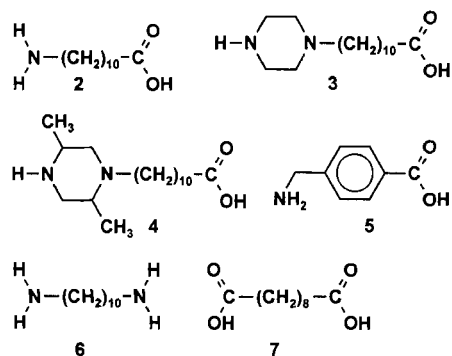
Zum Einschluß von Polyamiden in Cyclodextrine wurden bereits Phasengrenzflächen-Polykondensationen von Diaminen mit Dicarbonsäuredichloriden in Gegenwart von  $\beta$ -Cyclodextrin durchgeführt<sup>[6]</sup>. Die dabei entstehenden Produkte sind allerdings in Wasser unlöslich, was auf eine nur geringe Belegung der Polyamidkette mit Cyclodextrinen schließen läßt. Mit der hier beschriebenen Methode werden dagegen sehr hohe Belegungen durch Festkörperpolykondensation im Kristallverband des Wirtmoleküls erzielt (Schema 1). Polymerisationen in Wirt-



Schema 1. Polykondensation von  $\alpha,\omega$ -Aminosäuren im Cyclodextrinkanal.

kristallen (Clathraten) sind zwar schon lange bekannt, doch wurden als Matrizen bislang keine ringförmigen Verbindungen verwendet<sup>[7]</sup>. Ringförmige Matrizen bieten den Vorteil, daß die supramolekulare Ordnung auch nach dem Lösen des polymeren Produkts größtenteils erhalten bleibt.

Als reaktive Gastverbindungen wurden die  $\alpha,\omega$ -Aminocarbonsäuren **2–5** mit **1a** in der Hitze in Wasser gelöst und die



Lösungen schnell abgekühlt, wobei die Einschlußverbindungen in hohen Ausbeuten auskristallisierten (Tabelle 1). 11-Aminoundecansäure **2** wird je nach Molverhältnis zwischen Wirt und Gast von einem oder zwei Cyclodextrinen eingeschlossen. Die Stöchiometrie wurde durch Integration der <sup>1</sup>H-NMR-

Tabelle 1. Herstellung der monomeren Einschlußverbindungen.

Gast	Wirt	Wirt:Gast [a]	Einschlußverb.	Wirt:Gast [b]	Ausb. [%]
<b>2</b>	<b>1a</b>	1:1	<b>2·1a</b>	1:1	53
<b>2</b>	<b>1a</b>	2:1–10:1	<b>2·(1a)<sub>2</sub></b>	2:1	65
<b>3</b>	<b>1a</b>	2:1	<b>3·(1a)<sub>2</sub></b>	2:1	56
<b>4</b>	<b>1a</b>	2:1	<b>4·(1a)<sub>2</sub></b>	2:1	17
<b>5</b>	<b>1b</b>	1:1	<b>5·1b</b>	1:1	67
<b>6, 7</b>	<b>1a</b>	2:1	<b>6·7·(1a)<sub>4</sub></b>	4:2	38

[a] Einwaage. [b] In der Einschlußverbindung.

Signale von H-1 des Wirtes **1a** und von H-c bis H-h des Gastes **2** bestimmt (Abb. 1a). Die Verdopplung der Zahl der Signale für H-c bis H-h beweist, daß sich das Gastmolekül **2** tatsächlich im Inneren des Wirtmoleküls **1a** befindet. Die mikrokalorimetrische Titration von **2** mit **1a** ergab einen stufenweisen Einschluß mit den Bindungskonstanten  $K_1 = 4850 \text{ M}^{-1}$  und  $K_2 = 507 \text{ M}^{-1}$ <sup>[8]</sup>. Ebenso wurden aus dem  $\alpha,\omega$ -Diamin **6**, der  $\alpha,\omega$ -Dicarbonsäure **7** und **1a** eine kristalline, ternäre Einschlußverbindung mit definierter 1:1:4-Stöchiometrie erhalten.

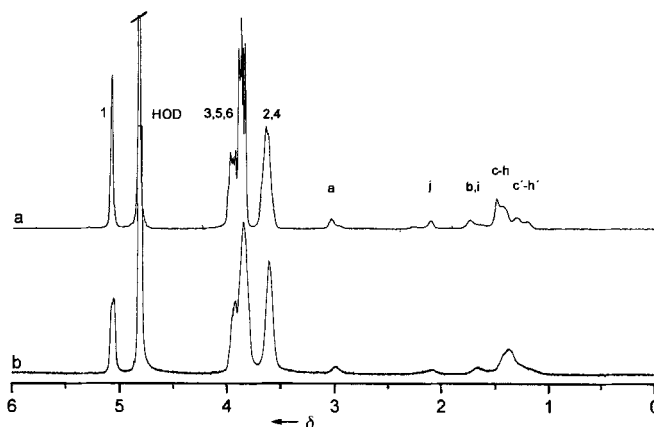


Abb. 1. <sup>1</sup>H-NMR-Spektren von **2·(1a)<sub>2</sub>** in D<sub>2</sub>O a) vor und b) nach der Polykondensation.

Die Polykondensation von Amino- und Säuregruppen erfordert eine kanalartige Packung der Cyclodextrine. Die Röntgendiffraktogramme aller in Tabelle 1 aufgeführten Einschlußverbindungen lassen tatsächlich auf eine kanalartige Packung schließen (Abb. 2). Besonders die Reflexe bei  $2\theta = 19.63^\circ$  ( $d = 4.53 \text{ \AA}$ ) stimmen mit denen bekannter kanalartiger Einschlußverbindungen überein<sup>[4]</sup>. Nur die Einschlußverbindung **5·1b** bildet eine Ausnahme.

Zur Durchführung der Polykondensation wurden die mikrokristallinen Einschlußverbindungen bei 150–250 °C im Vakuum getempert. Die Bildung des Amids läßt sich IR-spektroskopisch verfolgen (Abb. 3). Unabhängig davon wurde die Ausbeute an Polyamid nach hydrolytischem Abbau des Cyclodextrins gravimetrisch bestimmt. Dabei zeigte sich, daß die Reaktionsgeschwindigkeit sehr stark von der Temperatur abhängt: Die Kondensation setzt erst bei 200 °C ein, eine weitere Temperatur-

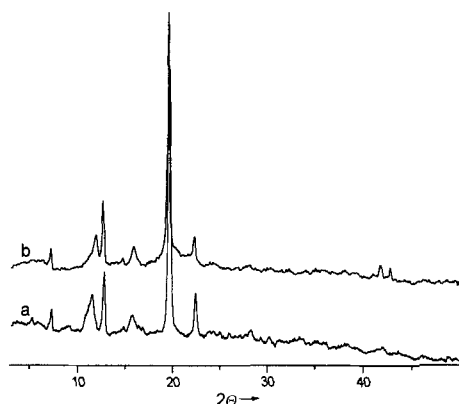


Abb. 2. Röntgendiffraktogramme von  $2 \cdot (1a)_2$  a) vor und b) nach der Polykondensation.

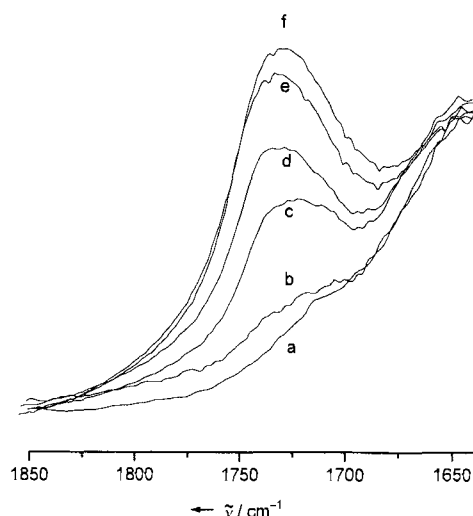


Abb. 3. IR-Spektren (Ausschnitt) von  $2 \cdot (1a)_2$  a) vor und nach 4 h Tempern bei b) 200, c) 210, d) 220, e) 230 sowie f) 240 °C.

erhöhung führt zu einer starken Beschleunigung der Polykondensation, und oberhalb von 250 °C zersetzt sich das Cyclodextrin. Die Polykondensation von  $2 \cdot (1a)_2$  verläuft bei 220 °C nahezu vollständig (Abb. 4).

Bei  $5 \cdot 1b$  tritt keine Polykondensation ein. Möglicherweise sind die reaktiven Gruppen in einer fischgrätenartigen Packung von  $5 \cdot 1b$  voneinander getrennt. Weitere Hinweise auf eine topochemische Reaktionskontrolle, wie sie etwa bei der Festkörper-

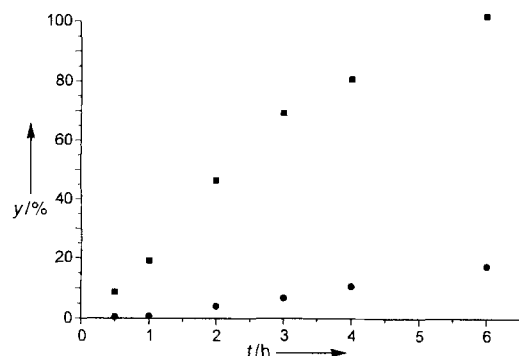


Abb. 4. Umsatz  $y$  der Polykondensation von  $2 \cdot (1a)_2$  als Funktion der Temperzeit  $t$  bei 200 (●) und bei 220 °C (■).

polymerisation von Diacetylenen festgestellt wurde<sup>[9]</sup>, stehen noch aus. Interessant wäre es, den Einfluß der Länge der Alkylketten auf die Reaktivität zu untersuchen.

Nach dem Röntgendiffraktogramm des Produktes zu urteilen, bleibt die kristalline Ordnung bei der Polykondensation erhalten (Abb. 2b). Folglich kann eine Orientierungsumkehr der Monomere ausgeschlossen werden. Die erreichten hohen Umsätze weisen daher auf eine streng alternierende Abfolge der Amino- und Säuregruppen im Cyclodextrinkanale hin, was auf starke intermolekulare Wechselwirkungen zurückgeführt werden muß.

Völlig verblüffend war für uns, daß die Polyamid-Einschlußverbindungen wasserlöslich sind. Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von  $[2 \cdot (1a)_2]_n$  in  $\text{D}_2\text{O}$  (Abb. 1b) zeigt die Signale von Cyclodextrin und Polyamid. Sie sind im Unterschied zu denen des Monomers zwar etwas verbreitert, weisen aber auf das Vorliegen einer echten Lösung hin. Die Signale von  $[2 \cdot (1a)_2]_n$  in  $[\text{D}_6]\text{DMSO}/\text{CD}_3\text{COOD}$  sind besser aufgelöst: Ein scharfes Signal für H-1 von  $1a$  beweist, daß die  $\text{C}_6$ -Symmetrie des  $\alpha$ -Cyclodextrins erhalten bleibt. Eine Reaktion zwischen Gast und Cyclodextrin ist somit ausgeschlossen. Aus der Integration folgt eine Belegung der Polyamidkette von zwei Cyclodextrinringen pro Wiederholungseinheit. Diese sehr hohe Belegung erklärt die gute Löslichkeit.

Läßt man die Lösung der Polyamid-Einschlußverbindung  $[2 \cdot (1a)_2]_n$  einige Stunden stehen, bildet sich ein Niederschlag, in dem das Cyclodextrin im Vergleich mit  $[2 \cdot (1a)_2]_n$  zu ca. 30% abgereichert ist. Offensichtlich wurden die solubilisierenden Cyclodextrine langsam abgefädelt, wodurch freie Polymerkettenenden aggregieren können, so daß die Einschlußverbindung auskristallisiert. Noch aufgefädelt Ringe können wegen der mangelnden Beweglichkeit nicht mehr abfädeln. Die Einschlußverbindung des Polymers  $[4 \cdot (1a)_2]_n$  ist sogar zeitlich unbegrenzt in Wasser löslich. Folglich können die Methylsubstituenten am Piperazinrest das Abgleiten der Ringe von der Polymerkette weitgehend verhindern.

Zur Isolierung der reinen Polyamide wurden die aufgefädelten Cyclodextrine mit verdünnter Salzsäure gespalten. Die Ausbeuten an den reinen Polyamiden, z. B. Polyamid-11 aus  $[2 \cdot (1a)_2]_n$ , betrugen > 90%. Die molaren Massen wurden nach N-Trifluoracetylierung gelpermeationschromatographisch bestimmt<sup>[10]</sup>. Die für  $2$  erhaltene molare Masse,  $M_w = 4500 \text{ g mol}^{-1}$ , entspricht etwa 16 Wiederholungseinheiten<sup>[11]</sup>.

Mit dieser Festkörperpolykondensation können im Prinzip Polyrotaxane in beliebigen Mengen synthetisiert werden. Möglicherweise kann dieses Verfahren auch auf die Synthese kettensteifer, aromatischer Polyamide ausgedehnt werden. Wegen ihrer guten Wasserlöslichkeit könnten Polymer-Einschlußverbindungen z. B. zur Beschichtung von Metall-, Polymer- oder Textiloberflächen mit Polyamiden genutzt werden. Auch sind Composite aus den Polyamid-Einschlußverbindungen und hydrophilen Polymeren wie Stärke mögliche Folgeprodukte.

### Experimentelles

Allgemeines: Die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren wurden bei 400 MHz, die Röntgendiffraktogramme mit einem Siemens-WAXS-S-5000-Diffraktometer bei 22 °C aufgenommen.

$2 \cdot (1a)_2$ : 5 g (24.9 mmol)  $2$  und 125 g (129 mmol)  $1a$  wurden in 250 mL Wasser gelöst und unter Rühren auf 80 °C erwärmt. Anschließend wurde die klare Lösung schnell auf 5 °C abgekühlt. Der entstandene, weiße Niederschlag wurde abfiltriert, mit 400 mL Wasser gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 39.8 g (65%).  $^1\text{H}$ -NMR ( $[\text{D}_6]\text{DMSO}/\text{CD}_3\text{COOD}$ , 10/1):  $\delta$  = 4.78 (d,  $^3J(\text{H,H})$  = 1.73 Hz, 12H, H-1), 3.74 (t,  $^3J(\text{H,H})$  = 7.9 Hz, 12H, H-3), 3.63 (m, 36H, H-5, H-6), 3.37 (t,  $^3J(\text{H,H})$  = 7.86 Hz, 12H, H-4), 3.26 (dd,  $^3J(\text{H-1,H-2})$  = 1.73,  $^3J(\text{H-2,H-3})$  = 7.86 Hz, 12H, H-2), 2.73 (t,  $^3J(\text{H,H})$  = 7.38 Hz, 1.7H, H-a), 2.15 (t,  $^3J(\text{H,H})$  = 7.39 Hz, 1.7H, H-j), 1.47 (m, 3.7H, H-b, H-i), 1.225 (s, 12H, H-c bis H-h); IR:

(KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3408 s, 2925 s, 1635 m, 1410 w, 1362 w, 1291 w, 1246 w, 1202 w, 1162 s, 1095 s, 938 m  $\text{cm}^{-1}$ .

[2·(1a)<sub>2</sub>]<sub>n</sub>: 203 mg 2·(1a)<sub>2</sub> wurden bei 230 °C und 0.1 mbar 5 h getempert. Ausbeute: 196 mg (97.4%), hellbraunes Pulver. <sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>6</sub>]DMSO/CD<sub>3</sub>COOD, 10/1):  $\delta$  = 4.78 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 1.73 Hz, 12 H, H-1), 3.74 (t, <sup>3</sup>J(H,H) = 7.9 Hz, 12 H, H-3), 3.62 (m, 36 H, H-5, H-6), 3.36 (t, <sup>3</sup>J(H,H) = 7.86 Hz, 12 H, H-4), 3.26 (dd, <sup>3</sup>J(H-1,H-2) = 1.73, <sup>3</sup>J(H-2,H-3) = 7.86 Hz, 12 H, H-2), 2.98 (t, <sup>3</sup>J(H,H) = 7.38 Hz, 1.7 H, H-a), 2.13 (t, <sup>3</sup>J(H,H) = 7.39 Hz, 1.7 H, H-j), 1.44 (m, 3.7 H, H-b, H-i), 1.35–1.15 (br., 12 H, H-c bis H-h); IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3399 s, 2925 s, 2362 w, 1733 m, 1646 m, 1410 w, 1362 w, 1161 s, 1087 s, 938 m  $\text{cm}^{-1}$ ; Elementaranalyse (%): ber.: C 46.83, H 6.68, N 0.66; gef.: C 46.61, H 6.96, N 1.14.

(2)<sub>n</sub>: 1.172 g [2·(1a)<sub>2</sub>]<sub>n</sub> wurden in 60 mL 1proz. Salzsäure 25 h bei 80 °C gerührt. Der entstandene Niederschlag wurde abfiltriert und mehrfach mit Wasser und Methanol gewaschen. Ausbeute: 103.1 mg (93.9%). Für die Bestimmung der molaren Masse wurden 90 mg (0.49 mmol) (2)<sub>n</sub> in 15 mL absolutem CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> vorgelegt und mit 0.21 g (1.0 mmol) Trifluoressigsäureanhydrid 24 h bei 25 °C gerührt [10]. Anschließend wurde das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand bei 0.1 mbar getrocknet. Ausbeute 139 mg (96%) N-trifluoracetyliertes Nylon-11. Das lösliche Produkt wurde über Styragelsäulen (Waters, Eichung mit Polystyrol-Standards [10]) in absolutem THF chromatographiert.

Eingegangen am 21. März,  
veränderte Fassung am 3. Juni 1996 [Z 8956]

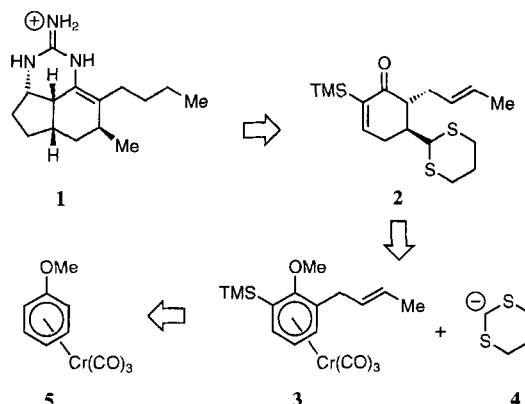
**Stichworte:** Cyclodextrine · Festkörperreaktionen · Polyamide · Wirt-Gast-Chemie

## Kontrolle des Reaktionsverlaufes bei nucleophilen Additionen an *ortho*-substituierte ( $\eta^6$ -Anisol)tricarbonylchrom-Komplexe: Dienolether-Bildung versus *tele*-Substitution\*\*

Hans-Günther Schmalz\* und Kurt Schellhaas

Die 1958 von Fischer und Öfele<sup>[1]</sup> erstmalig beschriebenen ( $\eta^6$ -Aren)tricarbonylchrom-Komplexe haben ein vielfältiges Potential für die organische Synthese<sup>[2]</sup>, und die Chemie dieser Verbindungsklasse ist seit Jahren Gegenstand intensiver Untersuchungen<sup>[3]</sup>. Mit unseren Arbeiten möchten wir chirale Aren-tricarbonylchrom-Komplexe als Bausteine für die enantioselective Synthese bioaktiver Verbindungen etablieren<sup>[4]</sup>. Dazu verfolgen wir neuartige Synthesekonzepte, die auf dem spezifischen Reaktivitätsmuster von Aren-tricarbonylchrom-Komplexen beruhen, und nehmen den synthetisch relevanten Fall zum Anlaß, das oft subtile Reaktionsverhalten dieser Komplexe zu erforschen, zu bändigen und auch für andere Syntheseanwendungen nutzbar zu machen<sup>[5]</sup>.

Vor kurzem haben wir uns die Synthese des marinen Naturstoffes (+)-Ptilocaulin **1**<sup>[6,7]</sup> nach der in Schema 1 skizzierten



Schema 1. Retrosynthese von (+)-Ptilocaulin **1**.

Strategie als Ziel gesteckt<sup>[8]</sup>. Im Schlüsselschritt der geplanten Reaktionssequenz sollte der aus Anisoltricarbonylchrom **5** erhältliche Komplex **3** durch Umsetzung mit dem C<sub>1</sub>-Nucleophil **4** gemäß einer von Semmelhack entdeckten Reaktion<sup>[9,10]</sup> in das Enon **2** überführt werden.

Entgegen allen Erwartungen waren unsere ersten Versuche, die Umsetzung von **3** nach **2** zu bewerkstelligen, sämtlich gescheitert und hatten zu der Erkenntnis geführt, daß sich *ortho*-substituierte Anisoltricarbonylchrom-Komplexe im Vergleich zu **5** anormal verhalten und unter den üblichen Reaktionsbedingungen (nucleophile Addition mit nachfolgender Protonierung) *tele*-substituierte Produkte liefern (z.B. **9**, siehe unten)<sup>[8]</sup>. Nun ist es uns gelungen, Bedingungen zu finden, unter denen die *tele*-Substitution wirkungsvoll unterdrückt wird. So berichten wir hier unter anderem über die erfolgreiche Synthese des (op-

[\*] Prof. Dr. H.-G. Schmalz, Dipl.-Chem. K. Schellhaas  
Institut für Organische Chemie der Technischen Universität  
Straße des 17. Juni 135, D-10623 Berlin  
Telefax: Int. + 30/314-21105  
E-mail: schmalz@wap0109.chem.tu-berlin.de

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Volkswagenstiftung (Projekt I/69907) und vom Fonds der Chemischen Industrie (Promotionsstipendium für K. S.) gefördert. Wir danken der Chemetall GmbH für Chemikalienspenden und Herrn Prof. M. F. Semmelhack, Princeton, für eine wertvolle Diskussion.