

(w), 1467 (m), 1384 (w), 1350 (w), 1109 cm⁻¹ (s); FAB⁺-MS: *m/z* (%): 553.4 (100) [M⁺], 383.2 (32) [M⁺ - C₁₂H₂₅]; Elementaranalyse: ber. für C₃₆H₆₀N₂O₂ (552.465): C 78.21, H 10.94, N 5.07; gef.: C 78.09, H 10.79, N 5.02.

1a: AgO₃SOC₁₂H₂₅ (0.034 g, 0.090 mmol) in wasserfreiem CH₃CN (5 mL) wurde bei 20°C unter Argon zu einer Suspension von [Pd(8-mq)Cl]₂ (0.026 g, 0.045 mmol) gegeben, woraufhin sofort ein weißer Niederschlag von AgCl auftrat. Nach 2 h wurde die Mischung unter Argon durch Celite filtriert und das Filtrat zur Trockne eingeengt. Nach Zugabe einer Lösung von 5,5'-Di(dodecyloxymethyl)-2,2'-bipyridin (0.05 g, 0.09 mmol) in wasserfreiem CH₂Cl₂ (5 mL) wurde die gelbe Lösung 2 h gerührt und das Produkt danach durch Zugabe von Pentan (10 mL) ausgefällt. **1a** wurde durch Zentrifugieren als gelbes Pulver isoliert (0.08 g, 84%). UV/Vis (CH₂Cl₂): $\lambda_{\text{max}}(\epsilon)$: 229 nm (45500), 243 (43800), 315 (25900); ¹H-NMR (200.1 MHz, CDCl₃, 25°C): δ = 9.1 (d, 1H; aromatische H), 8.8 (s, 1H; aromatische H), 8.6 (dd, 2H; aromatische H), 8.4 (s, 1H; aromatische H), 8.2 (d, 1H; aromatische H), 8.1 (pseudo-t, 2H; aromatische H), 7.9 (dd, 1H; aromatische H), 7.5 (m, 3H; aromatische H), 4.8 (s, 2H; bipy-CH₂), 4.5 (s, 2H; bipy-CH₂), 4.2 (t, ³J = 7 Hz, 2H; O₃SOCH₂), 3.75 (s, 2H; CH₂Pd), 3.6 (m, 4H; OCH₂), 1.7 (m, 6H; OCH₂CH₂), 1.3 (breites s, 54H; CH₂), 0.9 (t, ³J = 6 Hz, 9H; CH₃); ¹³C[¹H]-NMR (50.1 MHz, CDCl₃, 25°C): δ = 155.2 – 123.5 (aromatiche C), 71.6 (bipy-CH₂), 69.0 (OCH₂), 67.6 (O₃SOCH₂), 34.4 (CH₂Pd), 32 (CH₂), 29.8 (CH₂), 29.6 (CH₂), 29.4 (CH₂), 26.4 (CH₂), 26.2 (CH₂), 22.7 (CH₂), 14.2 (CH₃); IR (KBr): ν = 3055 (w), 2923 (s), 2854 (s), 1604 (w), 1509 (w), 1468 (m), 1386 (w), 1251 (s), 1223 (s), 1117 cm⁻¹ (s); FAB-MS: *m/z* (%): 800.4 (100) [M - O₃SOC₁₂H₂₅]⁺, erwartetes Isotopenmuster, 658.3 (8) [M - O₃SOC₁₂H₂₅ - 8mq], 630.2 (30) [M - O₃SOC₁₂H₂₅ - C₁₂H₂₅], 247.9 (45) [M - O₃SOC₁₂H₂₅ - L]; Elementaranalyse: ber. für C₅₈H₉₃N₃O₆SPd (1065.58): C 65.32, H 8.80, N 3.94; gef.: C 65.17, H 8.61, N 3.69.

Eingegangen am 4. November 1997,
veränderte Fassung am 9. Januar 1998 [Z1119]

Stichwörter: Bipyridine • Metallomesogene • N-Liganden • Palladium • Stapelwechselwirkungen

- [1] A. P. Polishchuk, T. V. Timofeeva, *Russ. Chem. Rev.* **1993**, 62, 291; D. W. Bruce in *Inorganic Materials*, 2. Auflage (Hrsg.: D. W. Bruce, D. O'Hare), Wiley, New York, **1996**, S. 429 – 522; J. L. Serrano, T. Sierra in *Metallomesogens* (Hrsg.: J. L. Serrano), VCH, Weinheim, **1996**, 43 – 129.
- [2] R. Deschenaux, J. W. Goodby in *Ferrocenes* (Hrsg.: A. Togni T. Hayashi), VCH, Weinheim, **1995**, Kap. 9, S. 471 – 495.
- [3] N. J. Thompson, J. L. Serrano, M. J. Baena, P. Espinet, *Chem. Eur. J.* **1996**, 2, 214.
- [4] P. Espinet, J. Etxebarria, M. Marcos, J. Pérez, A. Remón, J. L. Serrano, *Angew. Chem.* **1989**, 101, 1076; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, 28, 1065.
- [5] M. J. Baena, J. Buey, P. Espinet, H.-S. Kitzerow, G. Heppeke, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 1238; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 1201.
- [6] L. Douce, R. Ziessel, R. Seghrouchni, A. Skoulios, E. Campillos, R. Deschenaux, *Liq. Cryst.* **1995**, 18, 157; *ibid.* **1996**, 20, 235; A. Elghayoury, L. Douce, R. Ziessel, R. Seghrouchni, A. Skoulios, *ibid.* **1996**, 21, 143.
- [7] K. E. Rowe, D. W. Bruce, *Liq. Cryst.* **1996**, 20, 183.
- [8] K. E. Rowe, D. W. Bruce, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1996**, 3913.
- [9] F. Neve, M. Ghedini, A. Crispini, *Chem. Commun.* **1996**, 2463.
- [10] M. Ghedini, D. Pucci, *J. Organomet. Chem.* **1990**, 395, 105.
- [11] R. Ziessel, M. Hissler, G. Ulrich, *Synthesis* **1998**, im Druck.
- [12] A. J. Deeming, I. P. Rothwell, *J. Organomet. Chem.* **1981**, 205, 117.
- [13] A. C. Cope, E. C. Friedrich, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, 90, 909.
- [14] A. I. Kitagorodskii, *Organic Chemical Crystallography*, Consultants Bureau, New York, **1961**, S. 7.
- [15] Tatsächlich sind die aromatischen Ringsysteme wegen der sterischen Abstoßung zwischen den zu den palladierten Stickstoffatomen *orthogonalen* Wasserstoffatomen nicht streng planar, sondern etwas verdreht.
- [16] P. Davidson, A. M. Levelut, H. Strzelecka, V. Gionis, *J. Phys. Fr.* **1983**, 44, L823.

Simultane doppelte lebende Polymerisationen – ein neuer einstufiger Zugang zu Block- und Ppropf-Copolymeren**

David Mecerreyes, Georges Moineau, Philippe Dubois, Robert Jérôme,* James L. Hedrick,* Craig J. Hawker,* Eva E. Malmström und Mikael Trollas

Die Notwendigkeit, Polymereigenschaften immer genauer zu kontrollieren, erklärt, warum die Synthese von Blockpolymeren mit genau definierter makromolekularer Struktur ein andauerndes Forschungsgebiet ist. Seit ihrer Entdeckung 1956 durch Szwarc et al.^[1] ist die lebende Polymerisation das Hauptwerkzeug für den Polymerchemiker, um Länge, Zusammensetzung und Aufbau von Polymerketten effizient zu kontrollieren.^[2] In den letzten zwei Jahrzehnten entstanden neue „lebende“ (kontrollierte) Polymerisationen auf der Basis der Radikalchemie.^[3] Obwohl es sich dabei streng genommen nicht um lebende Polymerisationen handelt, haben diese Verfahren viele der Eigenschaften von traditionellen lebenden Polymerisationen, z.B. von lebenden anionischen oder kationischen Verfahren. Unter ihnen sind die Polymerisation über stabile freie Radikale (Stable Free Radical Polymerization SFRP) und die radikalische Atom-Transfer-Polymerisation (Atom Transfer Radical Polymerization ATRP) die erfolgreichsten Methoden, die eine genaue Kontrolle des Molekulargewichts, der Polydispersität und der Funktionalitäten am Kettenende erlauben. Das erneute Interesse an der Ringöffnungs-Polymerisation (ROP) von Lactonen und Lactiden beruht auf der Fähigkeit von metallorganischen Verbindungen, aliphatische Polyester mit hohem Molekulargewicht zu synthetisieren. So ist die Aluminiumalkoxid-gesteuerte ROP eine lebende Polymerisation^[4] und ermöglicht die kontrollierte Synthese von am Kettenende funktionalisierten Oligomeren und Block-Copolymeren.^[5]

Die traditionelle Synthese von Block-Copolymeren beruht auf der sequentiellen Polymerisation von den entsprechenden Monomeren durch die gleiche Chemie (z.B. durch anionische

[*] Prof. R. Jérôme, D. Mecerreyes, G. Moineau

Center for Education and Research on Macromolecules (CERM)

University of Liege

Sart-Tilman, B6, 4000 Liège (Belgien).

Fax: (+32) 4-3663-497

E-mail: rjerome@ulg.ac.be

J. L. Hedrick, C. J. Hawker, E. E. Malmström, M. Trollas

Center for Polymeric Interfaces and Macromolecular Assemblies

IBM Almaden Research Center

650 Harry Road, San Jose, CA, 95120-6099 (USA)

Fax: (+1) 408-9273-310

E-mail: hedrick@almaden.ibm.com

P. Dubois

Laboratory of Polymeric Materials and Composites

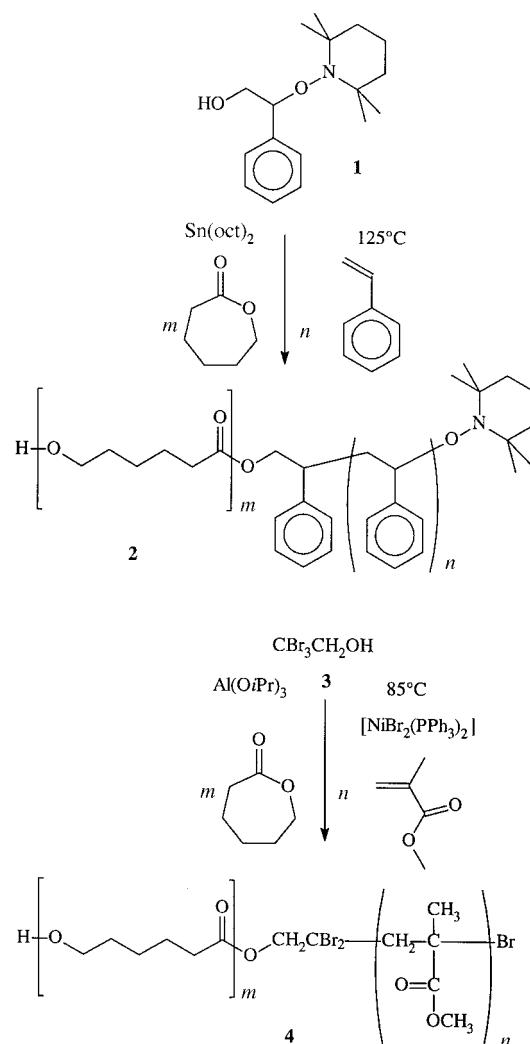
University of Mons-Hainaut

Place du Parc 20, 7000 Mons (Belgien)

[**] D.M. bedankt sich bei der „Gobierno Vasco“ und G.M. bei Elf-Atochem für ein Stipendium. P.D. ist Research Associate bei dem belgischen Nationalfonds für wissenschaftliche Forschung (FNRS). Wir danken für die finanzielle Unterstützung des Center for Polymeric Interfaces and Macromolecular Assemblies durch den NSF und des CERM im Rahmen der „PAI 4-11: Chimie et catalyse supramoléculaire“ durch die „Services Fédéraux des Affaires Scientifiques, Techniques et Culturelles“.

Polymerisation). Obwohl diese Strategie oft erfolgreich ist, ist ihre Ausdehnung auf Monomere, die nicht durch die gleiche Chemie polymerisieren, eine Herausforderung. Dafür wurden zwei Strategien vorgeschlagen: die Verknüpfung von vorgeformten, am Kettenende funktionalisierten Polymeren und die Verwendung eines makromolekularen Initiators zur Polymerisation des zweiten Monomers. Die zweite Strategie erfordert gewöhnlich eine Folge von Umwandlungsreaktionen, um das Zentrum der Kettenfortpflanzung des ersten Blocks in eine Initiierungsstelle zur Polymerisation des zweiten Monomers umzuwandeln. Bedeutend ist, daß zwei Polymerisationsschritte nicht vermieden werden können, gleichgültig, welche Methode angewendet wird.

Wir stellen hier eine neue Strategie für die einstufige Synthese von Block-Copolymeren vor. Dabei wird ein unsymmetrischer bifunktioneller Initiator verwendet, um die simultane Polymerisation von zwei Monomeren mit unterschiedlicher Polymerisationschemie zu starten, wobei dieser Initiator mit beiden wachsenden Kettenarten verknüpft bleibt. In einer weiteren Arbeit beschreiben wir die erfolgreiche Synthese von Zweiblock-Copolymeren durch eine zweistufige Methode ohne jegliche Umwandlung oder Aktivierung von Zwischenprodukten.^[6] Die einstufige Synthese ist nicht einfach, da die beiden Katalysatoren und die Monomere untereinander kompatibel sein müssen, die Polymerisationen bei der gleichen Reaktionstemperatur ablaufen und die Kinetiken in einem engen Bereich kontrolliert werden müssen. Die „lebende“ radikalische Polymerisation und die ROP über Koordination und Insertion können, zumindest prinzipiell, diesen Anforderungen entsprechen, wie Schema 1 zeigt. Der Initiator **1** enthält eine primäre Alkoholfunktion, die die lebende ROP von cyclischen Lactonen initiiert, und eine mit einem Alkoxyamin verbundene sekundäre Benzylfunktion, die ein wirksamer Initiator für die Stickoxid-gesteuerte „lebende“ Polymerisation von Styrol durch freie Radikale ist. Die durch **1** initiierte Polymerisation einer Mischung von Styrol (S) und ϵ -Caprolacton (CL) in Gegenwart von $\text{Sn}(\text{oct})_2$ als ROP-Katalysator liefert das Block-Copolymer PS-b-PCL **2**. Die Analyse des Molekulargewichtes M_n von **2** in Abhängigkeit vom Grad der Umsetzung zeigt ein lineares Verhältnis, was mit der „lebenden“ oder kontrollierten Natur der beiden Polymerisationsprozesse im Einklang ist. 2,2,2-Tribromethanol **3** enthält eine primäre Alkohol- und eine aktivierte Bromalkylfunktion, die ein effizienter Initiator für die ATRP ist. Die durch **3** initiierte Polymerisation einer Mischung von Methacrylsäuremethylester (MMA) und ϵ -Caprolacton liefert in Anwesenheit von $\text{Al}(\text{O}i\text{Pr})_3$ als ROP-Katalysator und $[\text{NiBr}_2(\text{PPh}_3)_2]$ als ATRP-Katalysator^[7] das Block-Copolymer PMMA-b-PCL **4**. Tabelle 1 zeigt die Charakteristika der Copolymeren. Bemerkenswert sind die hohen Umsetzungen (70–90 %) in diesen Polymerisationen, obwohl sie in einem ungewöhnlichen Verfahren ohne Lösungsmittel bei gleichzeitiger Anwesenheit beider Monomere durchgeführt wurden. Interessanterweise verläuft in beiden Fällen die Ringöffnungspolymerisation mit einer viel größeren Geschwindigkeit als die „lebende“ radikalische Polymerisation. Daraus folgt, daß der anfangs hohe, aus dem Caprolacton gebildete Polyesteranteil im Polymer mit steigender Reaktionszeit oder wachsender



Schema 1. Synthese der Blockpolymere **2** und **4**.

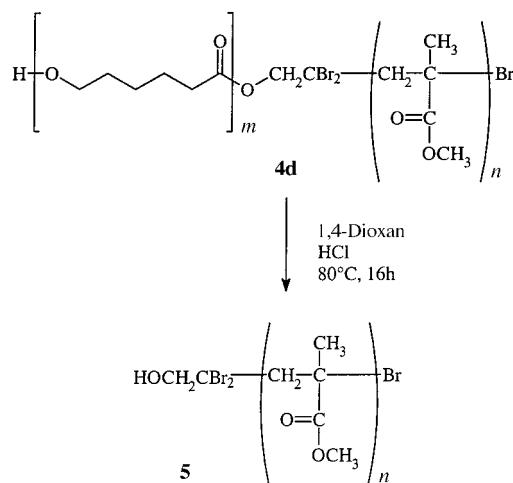
Zahl der Umsetzungen sinkt, z. B. in **4** von 85 auf 61 oder 48 % bei Verlängerung der Reaktionszeit von 1 auf 4 bzw. 20 Stunden. Gleichzeitig steigt die Umwandlung von 55 auf 80 bzw. 95 %. Die Molekulargewichtsverteilungen sind etwas breiter (1.5–2.3) als bei den meisten lebenden Polymerisationen, möglicherweise wegen der ungünstigen kinetischen Kontrolle und dem Auftreten von Nebenreaktionen, insbesondere Umesterungen des Polyesters. Das Ausmaß der Umesterungen kann durch Zugabe von Pyridin verringert werden, wenn der ROP-Katalysator ein Aluminiumalkoxid ist.^[8] Dies wird auch durch eine engere Molekulargewichtsverteilung der auf diese Art synthetisierten Polymere **4d** und **4e** bestätigt (Tabelle 1). Die wichtigste Beobachtung ist, daß die Werte für die Molekulargewichte, die aus dem Monomer/Initiator-Molverhältnis kalkuliert wurden, relativ gut mit den experimentell ermittelten Werten übereinstimmen. Obwohl die Molekulargewichte keine absoluten Werte sind (Kalibrierung der Größenausschlußchromatographie (SEC) mit PMMA- oder PS-Standards), liegen sie im Bereich der erwarteten Werte. Die ^1H -, ^{13}C -NMR- und IR-Spektren der Block-Copolymeren enthalten typische Signale der verschiedenen Blöcke, und die SEC-Analyse zeigt unimodale Mole-

Tabelle 1. Synthese der Block-Copolymere PS-b-PCL **2** und PMMA-b-PCL **4**.

Polymer	<i>T</i> [°C]	<i>t</i> [h]	<i>f_{CL}</i> ^[a]	<i>F_{CL}</i> ^[b]	Ausb. [%]	<i>M_{n(theor)}</i> ^[c]	<i>M_{n(SEC)}</i> ^[d]	<i>M_{w/M_n}</i>
2a	125	24	0.5	0.67	70	6000	6300	1.6
2b	125	24	0.5	0.60	75	12000	14000	1.7
2c	125	24	0.33	0.38	85	18000	17000	1.4
2d	125	24	0.25	0.26	85	24000	21000	1.5
4a	75	20	0.47	0.48	95	20000	20000	2.3
4b	75	1	0.47	0.85	55	10000	25000	1.3
4c	75	4	0.47	0.61	80	16000	24000	1.9
4d^[e]	75	4	0.47	0.63	85	17000	26000	1.5
4e^[e]	75	4	0.47	0.67	87	8700	11000	1.4
4f	60	13	0.47	0.70	75	7500	13000	1.7
4g	60	13	0.47	0.70	75	15000	26000	1.7

[a] Molares Verhältnis von ε -Caprolacton in der Beschickung: $f_{CL} = [CL]_0 / ([CL]_0 + [MMA \text{ oder } S]_0)^{-1}$. [b] $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch bestimmtes molares Verhältnis des aus ε -Caprolacton gebildeten Polyesters im Copolymer. [c] Theoretisches Molekulargewicht = $[[CL] / ([\text{Initiator}] \times 114)^{-1}] + [[\text{MMA} \text{ oder } S] / ([\text{Initiator}] \times 100)^{-1}] + \text{MW}_{\text{INIT}}$. [d] $M_{n(\text{SEC})}$ bei Verwendung von PS (**2a**–**2d**) oder PMMA (**4a**–**4g**) als Standard. [e] Zugabe von 3 Äquivalenten Pyridin bezüglich $\text{Al}(O\text{iPr})_3$.

kulargewichtsverteilungen. Die dynamische mechanische Thermoanalyse (DMTA) des Block-Copolymers **2** lieferte außerdem zwei Glasübergangstemperaturen, eine für den Caprolacton- und eine für den Polystyrol-Block. Um die Block-Copolymerbildung eindeutig zu belegen, hydrolysierten wir **4d** mit HCl zum Polymethacrylsäuremethylester (PMMA) **5** (Schema 2). In den $^1\text{H-NMR}$ - und IR-Spektren

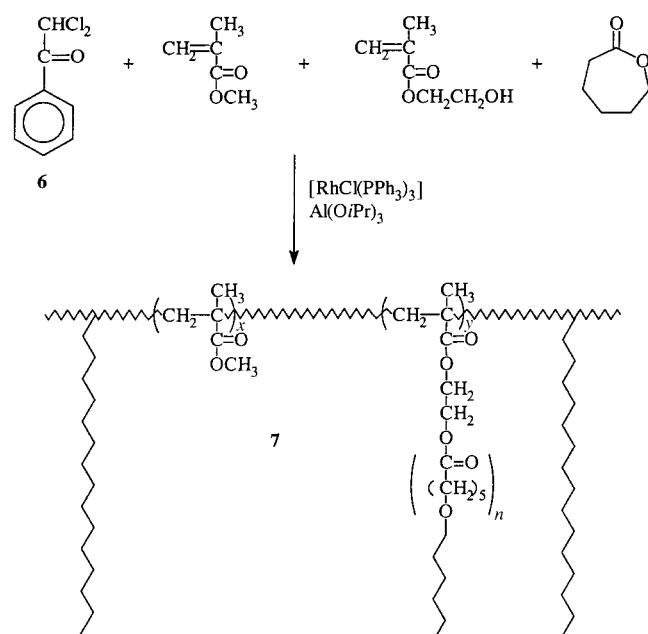


Schema 2. Hydrolyse der Polyesterseinheit von **4d**.

waren danach die Signale des Polyester-Blocks verschwunden, und die SEC-Spur war wie erwartet zu niedrigeren Molekulargewichten verschoben. Entsprechend stimmte das experimentell ermittelte Molekulargewicht von **5** ($M_n = 7000 \text{ g mol}^{-1}$) gut mit dem theoretischen Molekulargewicht ($M_n = 6000 \text{ g mol}^{-1}$) überein, und die Polydispersität ist niedrig ($\text{PDI} = 1.2$). Diese Beobachtung bestätigt die Zuverlässigkeit unserer Synthesemethode und zeigt, daß nur vernachlässigbare Mengen an Homopolymeren entstehen.

Interessanterweise läßt sich die „einstufige“ Methode auf die Synthese von Ppropf-Copolymeren ausweiten. Schema 3 zeigt die Methode für den speziellen Fall folgender, simultan ablaufender Polymerisationen: der „lebenden“ radikalischen Copolymerisation von Methacrylsäuremethylester (MMA) und Methacrylsäure-2-hydroxyethylester (HEMA), die durch Dichlormethylphenylketon **6** gestartet und durch $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$ katalysiert wird, und der ROP von ε -Caprolacton, die durch die Hydroxygruppen der HEMA-Einheiten und

$\text{Al}(O\text{iPr})_3$ als ROP-Katalysator unterstützt wird. In einem Anwendungsbeispiel für diese einstufige Herstellung von Ppropf-Copolymeren ergab die Polymerisation einer 1:0.1:1 Mischung von MMA, HEMA und ε -Caprolacton, die durch **6** gestartet wurde, das erwartete Copolymer **7** nach 18 Stunden



Schema 3. Synthese des Ppropfpolymers **7**.

bei 50°C . Durch Ausfällen aus Heptan wurde das Polymer gereinigt und in 73 % Ausbeute isoliert. Die PMMA- und Polyesterseinheiten im Produkt wurden $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch nachgewiesen. Ähnlich wie bei den Block-Copolymeren wurden die (aufgeppropften) Polyesterseinheiten hydrolysiert, um die molekularen Parameter des Polymerrückgrats zu analysieren. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigte danach keine Signale der Polyesterseinheiten. Das durch SEC des isolierten Polymerrückgrats erhaltene Molekulargewicht M_n von 30000 stimmte gut mit dem überein, das gemäß dem Molverhältnis Monomer/Initiator erwartet wurde. Die Polydispersität war mit $M_w/M_n = 1.25$ ziemlich niedrig.

Wir haben mit unserer „einstufigen“ Methode, die auf der doppelten simultanen lebenden Polymerisation basiert, eine

wertvolle Technik für die Synthese zahlreicher Block- und Pprop-Copolymere vorgestellt. Die Hauptvorteile sind das lösungsmittelfreie Verfahren der Polymerisation und die Tatsache, daß nur ein Schritt notwendig ist. Dies macht die Methode aus industrieller und akademischer Sicht sehr attraktiv. Ziele zukünftiger Arbeiten sind die Entwicklung von Verfahren zur Reduktion der Polydispersitäten der Block-Copolymere, die breiter sind als die bei klassischen anionischen Polymerisationen, und die Ausweitung auf andere Monomere und Monomer-Kombinationen.

Experimentelles

Ausgangsverbindungen: 2,2,2-Tribromethanol (97%), $[\text{NiBr}_2(\text{PPh}_3)_2]$ (99%), $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$ (99%), Pyridin (99%) und Dichlormethylphenylketon **6** (99%) wurden von Aldrich gekauft und wie erhalten eingesetzt. Triphenylphosphan (Aldrich) wurde durch Umkristallisation aus Methanol gereinigt. Methacrylsäuremethylester (MMA, 99%, Aldrich), Styrol (S, 99%, Aldrich) und ϵ -Caprolacton (CL, 99%, Janssen) wurden vor Gebrauch 24 h über CaH_2 getrocknet und im Hochvakuum destilliert. Methacrylsäure-2-hydroxyethylester (HEMA, Aldrich) wurde über Molekularsieb getrocknet und direkt vor der Reaktion destilliert. THF und Toluol wurden durch Erhitzen am Rückfluß über Natrium-Benzophenon getrocknet und durch Einleiten von Stickstoff (15 min) direkt vor Gebrauch vom Sauerstoff befreit. $\text{Al}(\text{O}i\text{Pr})_3$ (Aldrich, zweimal sublimiert) wurde in wasserfreiem Toluol gelöst und komplexometrisch mit einer Standard-EDTA-Lösung titriert. Pyridin wurde über KOH getrocknet und direkt vor Gebrauch destilliert.

PS-b-PCL 2: In einem typischen Experiment wurden in einem ausgeheizten Rundkolben Styrol (6.2 g, 62 mmol), CL (6.2 g, 54.3 mmol) und 1-Phenyl-10-(2,2,6,6-tetramethylpyperidin-1-yl)ethan-1,2-diol (0.2 g, 0.72 mmol) unter Stickstoff auf 120°C erhitzt. Danach wurde $\text{Sn}(\text{oct})_2$ (0.004 g, 0.1 mmol) zugegeben und die Reaktion 12–24 h fortgesetzt. Schließlich wurde die Reaktionsmischung in THF gelöst, das Polymer in kaltem Methanol ausgefällt, filtriert und getrocknet, wobei es als weißes Pulver erhalten wurde.

PMMA-b-PCL 4: In einem typischen Experiment wurde $[\text{NiBr}_2(\text{PPh}_3)_2]$ (0.074 g, 0.1 mmol) in ein zuvor ausgeheiztes und mit Stickstoff gefülltes Schlenck-Rohr gegeben, das Rohr wurde mit einem Dreiegehahn verschlossen und dreimal abwechselnd evakuiert und mit Stickstoff gefüllt. Danach wurden MMA (1 g, 1 mmol), CL (1 g, 0.88 mmol) und eine zuvor hergestellte Lösung von $\text{CBr}_3\text{CH}_2\text{OH}$ (0.1 mmol) und $\text{Al}(\text{O}i\text{Pr})_3$ (0.017 mmol) mit einer Spritze zugegeben. Die 2-Propanol-Verunreinigungen des Aluminiumalkoxids wurden zuvor durch azeotrope Destillation mit Toluol entfernt. Nach einer angemessenen Reaktionszeit bei 75°C unter Stickstoff wurde die Reaktionsmischung in THF gelöst und die Reaktion durch Zugabe eines geringen Überschusses an HCl (0.1 M) beendet. Das Copolymer wurde durch tropfenweise Zugabe der Lösung zu kaltem Heptan ausgefällt, filtriert und bei 50°C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

PMMA-g-PCL 7: In einem typischen Experiment wurden $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$ (0.109 g, 0.12 mmol) und PPh_3 (0.217 g, 0.83 mmol) in einen zuvor ausgeheizten und mit Stickstoff gespülten Rundkolben vorgelegt. Danach wurden MMA (3.56 g, 35.5 mmol), HEMA (0.41 g, 3.18 mmol) und CL (4.12 g, 36.1 mmol) mit einer Spritze zugegeben. Schließlich wurden Dichlormethylphenylketon **6** (0.23 mmol) und $\text{Al}(\text{O}i\text{Pr})_3$ (0.15 mmol) hinzugefügt und die Reaktionsmischung auf 50°C erhitzt. Nach 18 h wurde THF zugegeben und das Pprop-Copolymer durch Zugabe der Lösung zu kaltem Heptan ausgefällt (5.50 g, 73%).

Allgemeines Verfahren für die Hydrolyse: Das Block-Copolymer (1 g) wurde in 30 ml einer Mischung aus 1,4-Dioxan und Salzsäure (37%) (95:5) gelöst und 16 h auf 85°C erhitzt. Das Produkt wurde durch Zugabe der Lösung zu kaltem Methanol isoliert (0.30 g, 75%).

Eingegangen am 16. September,
veränderte Fassung am 15. Dezember 1997 [Z10934]

Stichwörter: Copolymerisationen • Lactone • Polymere • Radikalreaktionen • Ringöffnungspolymerisationen

- [1] M. Szwarc, M. Levy, R. Milkovich, *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, 78, 2656.
- [2] O. W. Webster, *Science* **1991**, 251, 887.
- [3] a) T. Otsu, M. Yoshida, *Makromol. Chem. Rapid Commun.* **1982**, 3, 127; b) D. H. Solomon, E. Rizzardo, P. Cacioli, *1986*, US-A 4581429 [*Chem. Abstr.* **1985**, 102, 221335]; c) C. J. Hawker, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 11314; d) R. P. N. Veregin, M. K. Georges, G. K. Hamer, P. M. Kazmaier, *Macromolecules* **1995**, 28, 4391; e) G. Moad, E. Rizzardo, *ibid.* **1995**, 28, 8722; f) C. J. Hawker, *Trends Polym. Sci.* **1996**, 4, 183; g) M. Kato, M. Kamigaito, M. Sawamoto, T. Higashimura, *ibid.* **1995**, 28, 1721; h) J. S. Wang, K. Matyjaszewski, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 5614; i) T. E. Patten, J. Xia, T. Abernathy, K. Matyjaszewski, *Science* **1996**, 272, 866; j) C. Granel, P. Dubois, R. Jérôme, P. Teyssié, *Macromolecules* **1996**, 29, 8576; k) T. Nishikawa, T. Ando, M. Kamigaito, M. Sawamoto, *ibid.* **1997**, 30, 2244; l) S. Coca, K. Matyjaszewski, *ibid.* **1997**, 30, 2808.
- [4] P. Dubois, P. Degée, N. Ropson, R. Jérôme in *Macromolecular Design of Polymeric Materials* (Hrsg.: K. Hatada, T. Kitayama, O. Vogl), Marcel Dekker, New York, **1997**, Kap. 14, S. 247.
- [5] a) C. Jacobs, P. Dubois, R. Jérôme, P. Teyssié, *Macromolecules* **1991**, 24, 3027; b) P. Dubois, N. Ropson, R. Jérôme, P. Teyssié, *ibid.* **1996**, 24, 1965, zit. Lit.
- [6] C. J. Hawker, J. L. Hedrick, E. E. Malmström, M. Trollsas, D. Mecerreyes, G. Moineau, P. Dubois, R. Jérôme, *Macromolecules*, **1998**, 31, 213.
- [7] H. Uegaki, Y. Kotani, M. Kamigaito, M. Sawamoto, *Macromolecules* **1997**, 30, 2249.
- [8] P. Degée, P. Dubois, R. Jérôme, *Macromol. Chem. Phys.* **1997**, 198, 1973.

Festphasensynthese einer verzweigten Pentasaccharideinheit, die in den meisten komplexen N-Glycanen vorkommt**

Jörg Rademann, Armin Geyer und Richard R. Schmidt*

Die *N*-Glycosylierung ist bei vielen natürlichen Polypeptiden in eukaryotischen Organismen wohlbekannt und trägt entscheidend zu deren strukturellen wie auch funktionellen Eigenschaften bei.^[1] Sie bestimmt unter anderem die Stabilität, die Faltung und den intrazellulären Transport von Proteinen und ist an der Zelladhäsion bei Entzündungsprozessen, der Immunantwort und der Metastasierung beteiligt. Natürlich vorkommende *N*-Glycane weisen einen hohen Grad von Strukturdiversität auf, und oft wird eine Vielzahl verschiedener Kohlenhydratisoformen synthetisiert – sogar auf einem

[*] Prof. Dr. R. R. Schmidt, Dr. J. Rademann,^[+] Dr. A. Geyer
Fakultät für Chemie der Universität, Fach M725
D-7845 Konstanz
Fax: (+49) 7531-88-3135

[+] Derzeitige Adresse:
Carlsberg Research Center, Department of Chemistry,
Gamle Carlsberg Vej 10, DK-2500 Valby (Dänemark)
E-mail: joerg.rademann@crc.dk

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, vom Fonds der Chemischen Industrie und vom Bundesministerium für Forschung und Technologie (Projekt 0311229) gefördert. J.R. dankt der Landesgraduiertenförderung Baden-Württemberg für ein Stipendium.